

# I-ТАРАУ

## СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКАНЫҢ НЕГІЗГІ ПРИНЦИПТЕРІ

### §1. Макрожүйелерді микроскоптық жолмен сипаттау.

#### 1.1.Макрожүйелердің микрожүйелері

Табиғаттағы макроскоптық денелер өте ұсақ микробөлшектердің (молекулалар, атомдар т.б.) аса үлкен жиынтығынан тұрады. Мысалы, нормалы күйдегі ауаның  $1 \text{ см}^3$  көлемінде  $3 \cdot 10^{19}$  - на жуық молекулалар бар. Құрамында осынша микробөлшегі бар макрожүйенің өзіне тән айырықша қасиеттері бар. Осы қасиеттерді зерттеу үшін молекулалардың жекеленген қозғалысы мен олардың өзара әсерлесуін ғана білу жеткіліксіз. Мұндай микрожүйелердің өзіне тән айырықша статистикалық, көп бөлшектік қасиеттерін сипаттайтын статистикалық заңдылықтарды егжей-тегжейіне жеткізе дәл зерттеу үшін физикадағы динамикалық әдістердің қабілеті жете бермейді.

Егер макрожүйедегі микробөлшектердің қасиеттерін классикалық механика бойынша сипаттайтын болсақ, онда жүйенің құрамындағы барлық бөлшектердің қозғалысын айқындау үшін өзара байланысқан  $3 \cdot 10^{19}$  Ньютон теңдеулерін жазып, олардың сол байланысқан түріндегі тұтас шешуін табуымыз керек болар еді. Мұндай күрделі математикалық мәселені шешу мүмкін емес. Тіпті шешкен жағдайдың өзінде көпбөлшекті жүйенің әрбір құраушысының бастапқы координаттары мен жылдамдықтары туралы бізде информация жоқ. Сондықтан ол шешулерден пайдалы мәліметтер ала алмаймыз.

Олай болса макроденелердің қасиеттерін оның құрамындағы микробөлшектер сипаттары арқылы өрнектеу үшін динамикалық әдістерден бөлек айырықша жолдар қажет.

Осы мақсатта макроденелердегі микробөлшектердің ретсіз хаустық қозғалыстарының ерекшеліктерін пайдалану – дұрыс жол болып табылады. Ол үшін бөлшектердің кез-келген қозғалыс күйін кездейсоқ оқиға түрінде қарастыру керек. Олай болса макрожүйелердің қасиеттерін зерттеу үшін ықтималдық теория әдістерін қолдануға жол ашылады деп есептеуге болады. Статистикалық–ықтималдық әдісте макроденелердің ішкі құрылысы туралы бір модельдік ұғымға сүйене отырып, оның құрамындағы бөлшектердің өзара әсерлесуін не классикалық, не кванттық жолмен сипаттайды. Бұл бөлшектердің табиғатын, арнайы жағдайда болмаса осы кітаптың ұзына бойына, молекулалар деп есептейміз. Шындығына келсек, молекулалық құрылыс тек төменгі температураларда (қалыпты температуралар, одан да төмен) ғана сақталады. Ал жүздеген, мыңдаған Кельвинде молекулалар ыдырай бастайды.  $10^4 \text{ K}$  шамасындағы температурада атомдар ионға бөлініп, ал  $10^6 \text{ K}$  температурада молекулалық-хаустық құбылыстарға ядролық процестер араласып кетеді.

Микробөлшектердің қозғалыс заңдылықтарын шындығында тек кванттық жолмен қарастыру керек. Ілгерілемелі қозғалысты классикалық механика шеңберінде сипаттау жеткілікті. Өйткені молекулалардың де-Бройль толқын ұзындығы аз шама. Ең жеңіл сутегі молекуласы үшін оның де-Бройльдік ұзындығы  $10^{-10} \text{ м}$  шамасында. Біз бұл параграфта ең алдымен молекулалардың осындай ілгерілемелі қозғалысын қарастыратын боламыз. Олай болса молекулаларды материалдық нүкте ретінде алып, оларды әр уақыт моментінде алты еркіндік дәрежемен сипаттап отырамыз. Олар үшін

радиус-вектор мен импульстың құраушыларын  $\vec{r}(x, y, z), \vec{P} \left( \begin{matrix} \vec{P}_x, \vec{P}_y, \vec{P}_z \end{matrix} \right)$  алуға

болар еді. Бірақ осы 6 еркіндік дәрежелер ретінде үш жалпыланған координаталар  $q_i$ -мен үш жалпыланған импульс  $\vec{P}_i$ -ді алып жұмыс жүргіземіз. Бұл жағдайда есептеу өрнектері әлдеқайда оңай түрге енеді. Сонымен  $N$  бөлшектен тұратын жүйені  $6N$  айнымалы шамамен сипаттайтын боламыз. Сөйтіп классикалық физика аумағында жүйе бөлшектерінің  $3N$  координаттары мен  $3N$  импульсі макродененің микроскоптық күйін анықтап отырады. Осылай микроскоптық күйді сипаттауды сол дененің макрокоптық сипатымен де сәйкестендіруге болады. Егерде дене қасиеттерін макрокоптық жолмен сипаттау қажет болса, онда оны аз ғана термодинамикалық параметрлер арқылы жүзеге асыруға болар еді. Олай болса физикалық құбылыстарды микроскоптық жолмен айқындайтын статистикалық физиканы санаулы ғана макрокоптық параметрлер көмегімен анықтайтын термодинамикамен өзара сәйкестендіріп отыруға мүмкіндік туады.

Біз осы тарауда макроденелердің микрокүйлерін классикалық және кванттық әдістермен сипаттап көрейік. Алдымен микрокүйлерді классикалық координат пен импульстер арқылы өрнектейік. Микробөлшектердің координаттары мен импульстері уақыт озған сайын өзгеріп отырады. Осы өзгерістерді классикалық физикада Гамильтон теңдеулер жиынтығымен өрнектеуге болады:

$$\begin{cases} q_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, p = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \\ (i = 1, 2, \dots, 3N) \end{cases} \quad (1.1.1)$$

Бұл теңдеулердегі  $H$ - Гамильтон функциясы жүйенің толық энергиясын бөлшектердің жалпыланған координаттары мен жалпыланған импульстері арқылы өрнектейді:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2M_i} + v(\lambda, q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

Қосындының бірінші бөлігі бөлшектердің толық кинетикалық энергиясын берсе, екінші бөлігі олардың өзара әсерлесу энергиясы мен басқа денелердің жүйеге әсер энергиясын өрнектейді.  $\lambda$  – жүйеге әсер етуші дененің параметрі. Потенциалды энергияны мынадай шамалардың қосындысы түрінде жазуға

болады: бірінші мүше жүйенің әрбір бөлшегінің сыртқы өріспен әсерлесу энергиясы да, екінші мүше жүйе бөлшектерінің өзара қосарлы әсерлесуін, онан соңғы мүше олардың үш-үштен әсерлесуін, одан да күрделі өзара әсерлесу энергияларын өрнектейді. Оларды декарт координатында былайша жазуға болады:

$$V(\lambda, r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N V_i(\lambda, r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{k>1}^N V_{ik}(r_i, r_k) + \dots \quad (1.1.2)$$

Егер молекулалар арасындағы әсерлесулер есепке алмайтындай аз немесе тіптен жоқ болса, онда (1.1.2) өрнегінде бірінші мүше ғана қалар еді.

$$v = \sum_{i=1}^N v_i(\lambda, r_i) \quad (1.1.3)$$

Поенциялды энергиясы осы (1.1.3) формуламен анықталатын жүйені статистикалық физикада идеал газ деп атайды.

## 1.2 Фазалық кеңістік

Микрокүйлерді классикалық жолмен сипаттау үшін фазалық кеңістік ұғымын енгізу керек.

$6N$  өлшемі бар мұндай макрожүйені математикалық жолмен сипаттау үшін жалпыланған координаттар мен жалпыланған импульстерден құралған  $6N$  өсі бар кеңістік құрып, оны фазалық кеңістік деп атаймыз. Бұл кеңістіктің  $6N$  координаты  $(q_i, p_i)$  бар әр нүктесі жүйенің белгілі бір микрокүйін кескіндейді.

Кескіндеуші фазалық нүкте уақыт озған сайын фазалық кеңістіктегі өз орнын өзгертіп отырады. Сөйтіп макрожүйенің бір микрокүй рөлін атқаратын фазалық нүкте уақыт озған сайын фазалық кеңістікте белгілі бір фазалық траектория сызады. Фазалық траекторияның теңдеуін кеңістіктің  $6N$  координаттарының уақыт бойынша өзгерісі:

$$q_i = q_i(t), p_i = p_i(t), \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (1.2.1)$$

арқылы беруге болады. Бұл функциялар жоғарыдағы Гамильтон теңдеулерінің шешуі болып табылады.

Сөйтіп, фазалық траектория макрожүйенің микрокүйлерінің уақыт бойынша өзгеруі мен ауысуын сипаттайды. Фазалық кеңістіктің шексіз аз көлем элементі мынаған тең деп жазуға болады:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (1.2.2)$$

немесе, қысқаша алғанда  $d\Gamma = dqdp$ . Егер  $dq_i$ –ретінде нақты кеңістіктің декарт координатын алсақ, онда  $d\Gamma = \prod_{i=1}^N (dx dy dz dp_x dp_y dp_z)_i$ , яғни  $d\Gamma = \vec{d}r d\vec{p}$ .

Фазалық кеңістікті екі кеңістікке: импульстер кеңістігі мен конфигурациялық кеңістікке бөлуге болады. Бұлардың біріншісінде  $3N$  координат өсіне жалпыланған импульстер, ал екіншісінде –жалпыланған координаттар салынады. Кейбір жағдайда фазалық кеңістікті әр бөлшекке жеке сәйкестелген  $N$  бөлек кеңістіктерге бөліп алады. Мұндай жеке бөлшектерге тән кеңістіктер  $6$  өлшемді ғана болатыны айқын.

Осы айтылғандардан тұйық макрожүйенің барлық микрокүйі фазалық кеңістіктің шектелген көлеміне орналасатынын көру қиын емес.

Өйкені бөлшектердің координаттары мен импульстерінің өзгерісі белгілі бір шекте ғана болады.

Сөйіп макрожүйенің микрожүйелерінің саны фазалық кеңістіктің көлемі арқылы анықталатынын көреміз.

Енді бір бөлшекке тән микрожүйелер мөлшерін-фазалық көлем  $g$ -ны табу қиын емес. Егер бөлшек  $V$  көлемде еркін қозғалып энергиясы  $0$  мен  $\varepsilon_0$ -дің арасында жатса, сонда

$$g = \int dg = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Тек бұл жердегі интегралдың координаттық бөлігінің өзгерісі бөлшек \*\* орналасқан көлемімен шектелсе, импульстік бөлігінің шегі  $0$  мен  $P_0 = \sqrt{2\varepsilon_0 m}$ -дің арасында жатыр. Сонымен бірге импульстік интегралда декарттық координаттан сфералық координатқа көшкеніміз мәселені оңайлатады:

$$g = \int_V dx dy dz \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon_0}} p^2 dp \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\vartheta = \frac{4\pi}{3} V (2m\varepsilon_0)^{3/2} \quad (1.2.3)$$

Ал, егер бөлшектердің энергиясы  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$ -нің арасындағы өте аз энергетикалық қабатта жатса, онда оған сәйкес келетін фазалық көлемнің элементар бөлігі

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon \text{ -ға тең.} \quad (1.2.4)$$

Енді  $V$  көлемі бар ыдыста  $N$  бірдей бөлшектер орналассын дейік. Барлық бөлшектердің жиынтық энергиясы  $0$  мен  $E$ -нің арасында жатқан кездегі бүкіл жүйеге тән фазалық көлем  $\Gamma$ -ны табалық. Ыдыс ішіндегі әрбір бөлшек ыдыс көлемінің кез-келген нүктесінде кез-келген бағытта қозғалуы мүмкін. Бөлшектердің өзара әсерлесуі олардың энергиясын өзгертіп отырады. Дегенмен, әр бөлшектің энергиясы  $E$ -ден асып кете алмайды.

Жүйенің фазалық көлемін координаттар мен импульстерге тиесілі жеке көлемдерге бөлсек, онда

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i \int \prod_{i=1}^N (dp_x dp_y dp_z)_i; \quad (1.2.5)$$

$$\int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i = \prod_{i=1}^N \int (dx dy dz)_i = V^N$$

Соңғы теңдік әр бөлшектің көлем ішіндегі координаты өзара тәуелсіз өзгеріп отыратынын көрсетеді. Бүкіл жүйенің толық энергиясы бөлшектердің кинетикалық энергияларының қосындысына тең. Сондықтан мынандай теңсіздік жазуға болады:

$$0 \leq \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)_i \leq E$$

Олай болса, импульстердің әр проекциясының мәні  $-\sqrt{2mE}$  мен  $\sqrt{2mE}$ -нің арасында жатады. Импульстерге тиісті фазалық көлемді сфералық координаттарда есептесек, оның толық мөлшері радиусы  $R = \sqrt{2mE}$  - ге тең

импульстер сферасының көлеміне тең. Сондықтан осындай өлшемі бар шардың көлемі  $R^{3N} = (2mE)^{3N/2}$ -ге пропорционал.

Сөйтіп,  $N$  бөлшектен құралған  $V$  көлемдегі жүйеге сәйкес келетін фазалық көлем келесідей

$$\Gamma = C_N E^{3N/2} V^N \quad (1.2.6)$$

Мұндағы  $C_N$  пропорционалдық коэффициентке энергия мен жүйе көлеміне байланысы жоқ тұрақтылардың бәрі енгізілген. Бұл тұрақтының сан мәнінің алдағы тұжырымдар үшін қажеті жоқ. Ал макрожүйенің  $dE$  энергиялық интервалына сәйкес келетін фазалық көлемі мынаған тең:

$$d\Gamma = \text{const} V^N E^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)} dE \quad (1.2.7)$$

Осы айтылған жеке бөлшек үшін  $g^{**}$  және макрожүйе үшін  $\Gamma$  шамаларына сәйкес келетін фазалық көлемдер жеке бөлшектермен макрожүйедегі микрокүйлер мөлшері. Мұндай микрокүйлер мөлшерін берілген жүйенің статистикалық салмағы деп атайды.

### 1.3. Макрожүйенің микрокүйлерін кванттық жолмен сипаттау

Макроденелердің микрокүйлерін енді квант физикасы заңдылықтарының шеңберінде сипаттап көрелік. Егер тұйық жүйе өзінің стационарлы күйінде тұрса, онда оның әр күйі белгілі бір энергия  $E_\alpha$ -мен анықталады, ол күйді  $\psi_\alpha$  толқындық функциямен өрнектейді. Бұл шамалар квант механикасында Шредингер теңдеуімен анықталады:

$$\hat{H} \psi_\alpha = E_\alpha \psi_\alpha \quad (1.3.1)$$

мұндағы Гамильтониан:  $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + u(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ,  $\Delta_i$  - жүйенің  $i$ -

бөлшегінің координаттары арқылы жазылатын Лаплас операторы. Потенциал операторы  $U$  классикалық физика заңдылықтары арқылы анықталатын потенциал энергиясымен дәл өрнектеледі. Сондықтан әр күй функциясы жүйенің барлық бөлшектерінің координаттарымен байланысты. Бұл теңдеулерден қарастырып отырған жүйенің барлық күйлерінің энергиясын, толқындық функцияларын және соларды анықтайтын кванттық сандарын  $\alpha$  табуға болады. Бірақ статистикалық физика үшін жүйені анықтайтын кванттық сандармен, әр күйдің энергиясын білсек жеткілікті.

Шредингер теңдеулері реал жүйелер үшін тек жуық шамада ғана шешіледі. Ал идеал газдың бөлшектерінің арасындағы әсерлесу олардың кинетикалық энергиясымен салыстырғанда өте аз болған жағдайда жүйенің толқындық функциясын әр бөлшектің толқындық функцияларының көбейіндісі түрінде жазуға болады:

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{\alpha_N}(\vec{r}_N)$$

Бұл функциялардың әрқайсысын  $\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i)$  жеке бөлшектер үшін жазылған Шредингер теңдеулерінен табуға болады:

$$\hat{H}_i \psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i), \quad (1.3.2)$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U(\lambda, \vec{r}_i)$$

Мұндағы  $\alpha_i$  – жеке бөлшектердің орналасқан кванттық күйлерін сипаттайтын кванттық сандар жиынығы. Толық жүйе үшін  $\alpha = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ . Сонымен бірге жүйенің толық энергиясы барлық бөлшектер энергиясының қосындысына тең:

$$E = \sum_{i=1} \varepsilon_{\alpha_i} \quad (1.3.3)$$

Ең алдымен газдың жеке молекуласының энергиясын оны сипаттайтын кванттық сандар мен ол қозғалып жүрген потенциал параметрлері арқылы өрнектеу үшін мынандай қарапайым мәселені қарастырайық. Газ молекулалары қабырғасы а-ға тең куб тәрізді көлемде қозғалып жүрсін. Молекулаларды бір-бірінен ажыратуға болмайды және бірдей жағдайда қозғалады. Сондықтан оларды сипаттайтын бірбөлшектік теңдеулер барлығы үшін бірдей жәнге ол теңдеулердің шешуі бірдей. Олай болса теңдеулердің біреуін шешсек жеткілікті және кез келген бір молекула үшін оның барлық мүмкін болатын күйін табамыз. Мысалы, молекула мынандай бір өлшемді потенциалда қозғалып жүрген кезінде квант механикасының теңдеуі былай жазылады:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(X) \right\} \psi(X) = \varepsilon \psi(X); \quad V = \begin{cases} 0, & 0 \leq X \leq a \\ \infty, & X \geq a, X \leq 0 \end{cases} \quad ***$$

Қабырғасы шексіз биік осындай шұңқырда қозғалып жүрген бөлшек теңдеуін мынандай түрде жазуға болады  $\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$ , бұл жердегі  $k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}$  оған қойылатын шекаралық шарт  $\psi|_{x=0} = \psi|_{x=a} = 0$  және теңдеудің жалпы шешуін  $\psi(x) = A \sin kx$  еске алсақ, сондағы молекула энергиясы:  $\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$  -на тең. Бұл өрнектегі а- потенциал ені, ал  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  кванттық сан, оның әр мәні әр кванттық күйге сәйкес келеді. Ал, егер молекула осындай үш өлшемді куб ішінде қозғалып жүрсе, онда оның күйі өзара байланысы жоқ үш кванттық сандар бойынша анықталады:

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (1.3.4)$$

Бұл сандардың мәні барлық нақты бүтін сандарға тең:  $(n_1, n_2, n_3) = 0, 1, 2, \dots$

Сөйтіп газдың толық микрокүйі осындай  $\alpha_i = \{n_1, n_2, n_3\}$  кванттық сандардың  $N$  жиынтығы бойынша анықталады. Осылайша жүйенің микрокүйлерін анықтау әр бөлшектің кванттық күйінің сипатамасын табуға келіп тіреледі.

Егер газ молекулаларының арасындағы әсерлесуді еске алсақ, онда жеке молекула үшін тендеуді жазудың және жеке молекула күйі туралы ұғымның мәні жойылады, тек бүтін макрожүйе туралы ғана әңгіме қозғауымыз керек.

Дегенмен табиғаттағы көптеген макрожүйелердегі бөлшектердің өзара әсерлесуі көбнесе әлсіз болып келеді. Сондықтан жуық шамамен, және кейбір жағдайда белгілі бір түрлендірудің арқасында мұндай жүйелерді өзара әсерлеспейтін жеке бөлшектерден құралады деп есептеуге болады. Сөйтіп жүйені өзара әсерлеспейтін молекулалардан, не молекула топтарынан, кластерлерден, не макроскоптық ішкі жүйе бөліктерінен тұрады деп есептеуге болады. Оларды біз квазибайланыссыз ішкі жүйе деп есептейміз.

Ішкі жүйелер арасындағы байланыс тек бір микрокүйлерден екінші кванттық күйге ауысқанда ғана көрінеді.

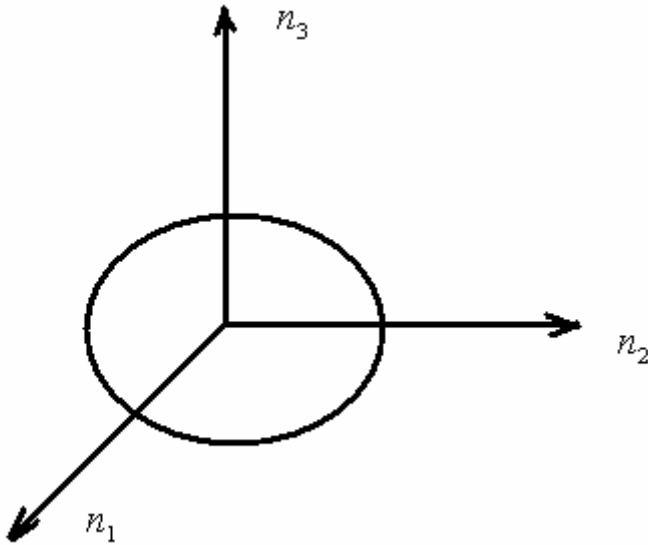
Макрожүйенің микрокүйлерін кванттық теория шеңберінде сипаттау деп осындай квази байланыссыз ішкі жүйелердің толық микрокүйлерін есептеп, оларды макрожүйенің макропараметрлері арқылы өрнектеуді айтатын боламыз. өзара әсерлесуі бар жүйелер уақыт озған сайын бір микрокүйден басқа микрокүйге ауысып отырады. Сондықтан дәл айтсақ, макрожүйенің күйлері стационарлы емес, сондықтан квант механикасы бойынша оның энергиясы өзінің белгілі бір ғана мәнін алады деу дұрыс емес. Бірақ макрожүйе энергиясының осындай анықталмағандығы өте аз, жуықтап айтқанда, энергия өзінің бір белгілі бір мәнін алады деп есептеуімізге болады. Оның үстіне макрожүйенің толық энергиясы квази байланыссыз ішкі жүйелер энергияларының толық жиынтығы арқылы анықталады, яғни (1.3.3) теңдігі үлкен дәлдікпен орындалады.

Макрожүйедегі микрокүйлердің санын макрожүйелердің өзін анықтайтын энергиясы мен сыртқы параметрлеріне байланыстырып табудың кванттық жолы статистикалық физика принциптерінде өте маңызды роль атқарады. Енді макрожүйенің микрокүйлер санын идеал газ үшін анықтайық. Бұл жүйе үшін жеке ішкі жүйе ролін молекула атқарады деп есептейік. Молекуланың кванттық күйін анықтайтын (1.3.4) формуланы пайдаланамыз. Алдымен, энергиясы  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$  интервалында жатқан бір молекуланың үш өлшемді кеңістіктегі мүмкін болатын барлық микрокүй санын табайық. Ол үшін декарттық үш координат ретінде үш кванттық сандар  $n_1, n_2, n_3$  салынған кванттық күйлер кеңістігін енгіземіз (1-сурет). Әр кванттық сан мына шек арасында өзгереді:  $1 \leq n_i \leq n_0$  ( $i=1,2,3$ ). Ал  $n_i$  –дің әрқайсысы үшін (1.2.4)

формуланы пайдаланып, мынадай теңдік аламыз  $n_0 = \left( \frac{2ma^2 \varepsilon_0}{\pi^2 h^2} \right)^{1/2}$ . Үш

кванттық сан анықтайтын кеңістіктің әр нүктесі молекуланың бір күйіне сәйкес келеді. Сонымен бірге ол нүктелердің толық жиынтығы радиусы  $n_0$ -ге тең сфераның 1/8 бөлігі болып табылатын бірінші октантта жатыр. Дәлірек айтсақ әр күйге осы шар октантының шартты бір көлемі сәйкес келеді. Егер  $n_0$ -ді үлкен сан деп есептесек, онда кванттық микрокүйлердің саны:

$$\zeta = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n_0 = \frac{V(2m\varepsilon_0)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3}; \quad V = a^3 \quad (1.3.5)$$



1-сурет

Мұндағы  $a^3 = V$  бөлшектер орналасқан ыдыс көлемі. Микрокүйлер санының жуықшамалық сан мәндік бағасын тауып көрейік. Мысалы,  $1 \text{ см}^3$  көлемдегі нормаль күйдегі ( $P=1 \text{ атм}$ ,  $T=273 \text{ К}$ ) сутегі үшін бұл сан  $\xi \approx 10^{24}$ –не тең. Бұл жерде молекулалардың орташа энергиясын  $\bar{\varepsilon} = kT \approx 0.02 \text{ эв}$ , массасын  $m \approx 3 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  десек,  $n_0 \sim 10^8$ . Сөйтіп газдың бір молекуласының микросаны өте үлкен. Оның үстіне молекуланың энергиясы өте аз интервал  $\varepsilon$  нан  $\varepsilon + d\varepsilon$  да жатқанның өзінде микрокүй саны өте үлкен. (1.3.5) формуласы бойынша

$$d\xi = \frac{d\xi}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{mV}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon \quad (1.3.6)$$

Егер  $\Delta\varepsilon \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ эв}$ , яғни жылулық қозғалыс энергиясының орташа мәнінің  $10^{-4}$  бөлігін құраса, онда  $\Delta\xi \approx 10^{20}$ . Бұл өте үлкен сан.

Макрожүйенің толық макрокүйлер саны барлық бөлшектердің микрокүйлерінің комбинациясы, яғни көбейтіндісі болады:  $\Omega = \prod_{i=1}^N \bar{\xi}_i$ .

Сонда әр молекуланың орташа энергиясы  $\varepsilon = 0.02 \text{ эв}$  болғанда  $\Omega = 10^{20N}$ ;  $N \sim 10^{19}$ , болса  $\Omega \sim 10^{20} \cdot 10^{19}$ . Бұл сандарды барлық  $3N$  еркіндік дәрежесі бар жүйелердің бәрі үшін дұрыс деп есептеуге болады. Сөйіп бұдан кез-келген макрожүйенің микрокүйлер саны теңдесі жоқ өте үлкен сан екені көрініп тұр.

Мұнша микрокүй әр секундта  $10^{31}$  рет өзгеріп отырады. Мұның барлығы макрожүйенің микрокүй саны аса үлкен сан екенін көрсетеді.



## 1.4 Макрожүйенің кванттық микрокүйлері және анықталмағандық қатыс

Микрокүйлердің мөлшерін анықтаудың оңай және жуықтау әдісі бар. Оны жасаудың жолын көрсету үшін алдымен (1.3.6) мен (1.2.7) формулаларының ұқсастығына көңіл аударайық. Энергиясы  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$  –нің арасында жатқан бір бөлшектің микрокүйлерінің мөлшеріне сәйкес келетін классикалық фазалық кеңістіктің көлемі  $dg$  мен сол бөлшектің кванттық күйлер санының арасында мынадай пропорционалдық бар:

$$d\xi = \frac{dg}{(2\pi\hbar)^3} \quad (1.4.1)$$

Егер бұл формуланы  $f$  еркіндік дәрежесі бар кез-келген жүйе үшін жалпы түрге енгізсек, онда жүйенің кванттық микрокүй мөлшері  $d\Omega$  мен оған сәйкес келетін классикалық фазалық кеңістік көлемі  $d\Gamma$  –ның арасында да ұқсас қатыс бар екенін көреміз:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}, \quad (1.4.2)$$

мұндағы  $d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1, dp_2 \dots dp_f$ .

Бұл екі қатыстың ең бастан –ақ микрофизикалық негізі бар екенін көрсетуге болады. Ол формулаларды бірден кванттық физиканың анықталмағандық қатысынан тікелей алуға болады. Квант механикасында бөлшектің кеңістік координаты  $q_i$  мен оған түйіндес импульсі  $p_i$  –дің мәндерін бір уақытта беруге болмайды. Микрообъектісі үшін бұл шамалардың мәнін тек  $\Delta q_i$  мен  $\overline{\Delta P_i}$  дәлдіктерімен ғана бірден беруге болады. Ол солардың арасындағы анықталмағандық дәлдіктері мына Гейзенберг қатысы арқылы өрнектеледі

$$\Delta q_i \cdot \overline{\Delta P_i} \geq \hbar \quad (1.4.3)$$

Сондықан бір кванттық күйге классикалық физикадағы бір фазалық нүктені сәйкесендіруге болмайды. Макрожүйенің бір кванттық күйіне фазалық кеңістікте  $\Delta\Gamma$  көлемі ғана сәйкес келеді. Ал ол көлем анықталмағандықтар көбейтіндісіне тең:

$$\Delta\Gamma = \prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i,$$

Жоғарыдағы (1.4.3) формуласы бойынша  $\Delta\Gamma \geq \hbar^f$ . Сөйтіп макрожүйе үшін үлкен дәлдікпен мынадай жуықтау теңдігі орындалады:  $\Delta\Gamma \approx (2\pi\hbar)^f$ . Бұл теңдік жүйедегі бөлшектер қозғалысы классикалық қозғалысқа жақын болған сайын дәл орындалады. Идеал газдың молекулаларының ілгерілемелі қозғалысы квазиклассикалық болады. Олай болса бір аомды газдар үшін әр уақыта мынадай формула жаза аламыз:

$$d\xi = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (1.4.4)$$

$$\text{және } \Omega = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (1.4.5)$$

Мұндағы  $\Omega$  – макрожүйенің кванттық макроқүй саны,  $\Gamma$  – осы жүйені қамтитын фазалық кеңістіктің көлемі. Бұл формулалардағы координаттар мен импульстердің өзгерісі классикалық механика бойынша анықталатындығын атап айтқан жөн.

Табылған (1.4.2), (1.4.3) және (1.4.5) өрнектер классикалық және кванттық физикалардың арасындағы байланыстан туып отыр. Бірақ олар бөлшектер қозғалысының барлық кванттық ерекшеліктерін есепке ала бермейді. Мысалы, бөлшектердің ішкі өзіндік еркіндік дәрежесі – спинді есепке алған жоқпыз. Спин векторының құраушыларының саны  $\beta$  – ға тең болса онда  $d\xi$  мен  $dg$  – ны байланыстыратын (1.4.1) формуланың оң жағын  $\beta$  көбейту

керек, яғни  $d\xi = \beta \frac{dg}{(2\pi\hbar)^3}$ .  $dg$  – ның мәнін (1.1.7) формула бойынша осыған қойып мынаны табамыз:

$$d\xi = aV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon, \quad (1.4.6)$$

$$\text{Мұндағы: } a = \frac{\beta m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^{2\sqrt{2}}}, \quad (1.4.7)$$

Егер  $s$  – бөлшектің спинін анықтайтын квант саны болса, онда  $\beta = 2s + 1$ . Тек электрондар, протондардан құралған жүйе үшін  $s = \frac{1}{2}$  және  $\beta = 2$ . Ал,  $s = 1$  болса, онда  $\beta = 3$  т.с.с. Бірақ фотондардың спиндік квант саны 1-ге тең болғанымен, оның құраушылары бөлшектің қозғалыс бағытына байланысты,  $\beta = 2$ -ге тең.

Сонымен бірге жоғарыдағы қатыстардың бәрін жазғанда бөлшектердің өзара тепе-теңдік принципін еске алмағанымызды да атап көрсеткеніміз жөн. Квант механикасы бойынша егер бөлшектерді бір-бірінен ажырата алмайтын болсақ, онда жүйе құрамындағы бөлшектерді орын ауыстырудан туатын жаңа микрокүйлерінің бәрі бірдей, оларды өзара ажыратуға болмайды. Ал бірдей фермиондардан тұратын жүйелердің құрамындағы әр бөлшек жеке бөлек күйлерде орналасуы қажет, яғни олар Паули принципіне бағынулары керек.

Егер спині жоқ бірдей молекулалардан құралған газды қарастырсақ, оның микрокүйлер санын (1.4.5) формуласымен есептедік<sup>\*\*</sup>. Бірақ бұл жерде бөлшектердің өзара бірдейлігін, тепе-теңдігін еске алуға тиіспіз. Газдың берілген микрокүйі әр молекуланың кванттық күйлерінің жиынтығымен анықталады. Мысалы бір микрокүйді мынандай өрнекпен белгілейік

$1\alpha_1, 2\alpha_2, 3\alpha_3, \dots, N\alpha_N$ . Мұндағы цифрлар бөлшектерді белгілесе,  $\alpha_i$  – индекстері олардың кванттық күйлерін береді. Кванттық теория бойынша әр молекула әртүрлі күйде орналасқан дейік. Онда индекстердің әрбір  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$  осындай жиынтығы газдың бір микрокүйін анықтайды. Барлық осындай жиынтықтардың ішінде бірдей күйді анықтайтындары да өте көп. Мысалы екі бірдей бөлшекті орын ауыстырудан туған жаңа күйдің алғашқы күйден кванттық теория бойынша айырмасы жоқ. Оларды микрокүй санынан шығарып тасау керек. Барлық  $N$  бөлшектерден құралған макрожүйенің

ішіндегі екі бөлшекті орын ауыстырудан туған жаңа осындай алғашқы күймен бірдей күй саны  $N!$  есе көп болады.

Сонда қарастырып отырған газдың толық күй санын анықтайтын (1.4.5)

$$\Omega = \frac{\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Сонымен бірге (1.4.4) -өрнегін мына қатыспен ауысыру керек:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (1.4.8)$$

Статистикалық теорияда бір бөлшекке арналған фазалық кеңістікті  $\mu$ - кеңістік деп, ал  $N$  бөлшегі бар макрожүйеге арналған фазалық кеңістікі  $\Gamma$ -кеңістік деп те атайды. Сондықтан фазалық  $\Gamma$ -кеңістіктің элементар көлемі  $d\Gamma = \prod_i dq_i dp_i$  сол көлемге сәйкес келетін кванттық күйлер саны мен осы (1.4.8) теңдігі арқылы байланысады.

## **2. Макрожүйенің микрокүйлерін сипаттайтын шамаларды статистикалық үлестіру функциясы**

### **2.1. Статистикалық заңдылықтар. Статистикалық тепе-теңдік күйі.**

Кіріспеде айтқандай статистикалық физиканың негізгі мәселесі- жүйенің жеке бөлшектерінің қозғалыс заңдылықтарын біле отырып макрожүйелерде болатын құбылыстар заңдылықтарын тағайындау.

Сондықтан статистикалық физиканың негізгі мақсаттарының бірі- феноменологиялық термодинамиканың заңдарын заттардың атом-молекулалық құрылысы негізінде түсіндіру деуге де болады. Сонымен қатар кез-келген термодинамикалық жүйелердің күй теңдеулерін тағайындауды тек статистикалық әдістер негізінде ғана жүзеге асыруға болады. Ал ол теңдеулер термодинамика қатыстарына анық физикалық мазмұн беру үшін аса қажет. Бірақ бұл мәселе табиғатта бар денелер үшін осы уақытқа дейін аналитикалық түрде шешімін тапқан емес. Оның негізгі қиындығы оның математикалық сипатында жатыр.

Макроденелердің статистикалық заңдылықтарын жақсы түсіну үшін ең алдымен газ түріндегі жүйелерді қарастырайық. Белгілі бір ыдыстағы  $N$  молекуласы бар газдың әр нүктесіндегі тығыздығы жалпы алғанда әртүрлі болуы мүмкін. Бізге бұдан былай осы молекулалардың ыдыс ішіндегі сипаттамаларының әр нүктедегі және әр бағыттағы үлесуі керек. Жалпы алғанда осы үлестіру функциясы молекулалардың координаттары мен импульстеріне байланысты. Үлесу заңдылығы уақыт бойынша да өзгеруі мүмкін. Бірақ газдар үшін оның тығыздығы өте тез арада-ақ барлық нүктеде бірдей теңеледі. Сондықтан газды сипаттайын макроскоп параметрлер (мысалы, қысым, температура т.б.) газдың барлық нүктелерінде бірдей мән алады.

Шындығына келгенде мұндай құбылыстар барлық макроскоп жүйелердің бәрінде болады. Сөйтіп шекті көлемі бар тұйық макрожүйе ертелі-кеш өзінің тепе-теңдік күйіне көшетінін тәжірибе көрсетеді. Мұндай күйді сипаттайтын макропараметрлер дененің барлық нүктелерінде тұрақты мән алады. Тұйық жүйенің тепе-теңдік күйіне көшу процесін релаксация деп атайды.

Денелердің көпшілігі үшін релаксация уақыты аз, кейде тіптен аз мән алады. Мысалы нормалы күйдегі газдар үшін бұл уақыт 1 секундтың миллионнан бір бөлігіне тең.

Релаксация процесі жүйелерде өздігінен болады да, жүйе осы тепе-теңдік күйінен өз бетінше шығып кете алмайды. Сөйтіп тепе-теңдікке өту қайтымсыз процесс болып табылады. Осындай процестер барлық денелерге тән.

Ал дененің макроскоп сипатамалары (қысым, температура т.б.) деп отырған физикалық шамалар статистикалық физиканың шеңберінде олардың микрокүйлерінің жасалу ықтималдығын үлестіру бойынша алынған орташа шамалар. Олай болса, жүйенің термодинамикалық шамаларының тұрақтылығы, олардың барлық нүктелердегі мәндерінің бірдейлігі дегенімізді оның тепе-теңдік күйіндегі микрокүйлерді үлестіру функциясы сол жүйе үшін стационарлы, уақыт бойынша өзгермейді деп түсіну керек. Статистикалық физиканың негізгі мақсаты осы стационарлы, қарапайым тепе-теңдік күй үшін универсал, барлық жүйелер үшін қолданылуы бірдей үлестіруді табу. Мұндай үлестіру барлық макрожүйелердің тепе-теңдіктегі күйін толық зерттеп шығуға мүмкіндік туғызады.

Макрожүйелердің тепе-теңдікте емес күйлерін де статистикалық физика әдістерімен зерттеуге болады, бірақ ол өте күрделі. Ол мәселеге біз соңғы тарауларда қайта ораламыз. Дегенмен, тепе-теңсіздік күйдегі жүйені бірнеше тепе-теңдік күйдегі квазитұйық және өзара квазيبайланыссыз жүйелерге бөліп оны қарапайым статистикалық жолмен де қарастыруға мүмкіндік туады. Сонымен статистикалық физика көзқарасы тұрғысынан тепе-теңдіктегі күйге дене өз бетінше, сырттың әсерінсіз келетін болса және одан басқа күйге өте алмаса онда сол тепе-теңдік күйінің болу ықтималдығы басқа күйлерден өте үлкен болуы тиіс.

## **2.2. Күйлер ықтималдығы және макрошамалардың статистикалық мәні**

Макрожүйенің түрлі микрокүйлерінің жасалу ықтималдығы түрліше болатынын, ең ықтимал күй тепе-теңдік күйі екенін айттық. Берілген жүйені сипаттайтын физикалық шамалар мәндерінің ықтималдығы осы күйдің жасалу ықтималдығы арқылы анықталуы тиіс.

Макрожүйе өзінің берілген микрокүйінде болу ықтималдығын табу үшін жүйе барлық микрокүйлерде болуының толық  $T$  уақытының  $t_i$ –бөлігін осы  $i$ –күйде өткізеді дейік. Бұл уақыт ішінде макрожүйе  $i$ –күйіне бірнеше рет қайталап келіп отырады деп есепейміз. Сонда  $i$ –күйдің болу ықтималдығы келесіге тең:

$$W_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T} \quad (2.2.1)$$

Осындай  $W_i$  күйлердің жиынтығы жүйе күйлерінің ықтималдығының үлестіруін құрайды. Жүйені сипаттайтын  $L$  физикалық шаманың осы  $i$ –күйге сәйкес келетін мәні  $L_i$  болсын. Сонда (2.2.1) қатыс  $L$  шамалардың әр микрокүйдегі мәндері ықтималдығының үлесу заңдылығын анықтайды.

Күй ықтималдылығын басқаша түрде де анықтауға болады. Ол үшін Гиббс күйлерінің статистикалық ансамбль ұғымын енгізеді. Макрожүйенің әр микрокүйіне  $N$  бөлшегі бар бір ансамбльді сәйкестендіреді. Сөйтіп бірғана макрожүйе орнына көп ансамбльдер жүйелері жиынтығын қарастырады. Жүйенің  $i$  микрокүйіне сәйкес келетін микрокүй санын  $N_i$  ансамбль деп атайды. Ансамбльдердің толық жиынтығы жүйеде болатын барлық микрокүйлер  $N$  саны. Ал  $N_i$  жүйенің  $i$ -күйіне сәйкес келетін жүйе ансамбльдер саны. Сонда жүйенің  $i$ -күйе болу ықтималдығын енді былайша анықтаймыз.

$$W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (2.2.2)$$

Осы жерде статистикалық физиканың негізін құрайтын эрготикалық гипотезаны айтып кету керек. Ол гипотеза бойынша жүйелердің ансамбльдік ықтималдылығын үлестіру заңдылығы бір жүйе күйлерінің уақыттық тізбегі ықтималдығын үлестіру заңдылығымен бірдей, яғни (2.2.1) мен (2.2.2) теңдіктер тең мағыналы. Статистикалық үлестіру заңдылығының өрнегін табуда, әсіресе, классикалық немесе кванттық физика заңдылықтары негізінде жүйелер ансамблі (2.2.2) бойынша зерттеген дұрыс екендігін атап айтқан жөн.

Классикалық физикада бұл ықтималдылықтар да фазалық кеңістік координаттарының функциясы  $W(q, p)$ . Егерде осы координаттардың өздерінің мәндерін  $q$  мен  $q + dq$ -дің және  $p$  мен  $p + dp$ -ның арасында алса онда  $dW(q, p)$  жүйенің күйлері фазалық кеңістік  $d\Gamma = dqdp$ -ның ішінде ғана жату ықтималдығын береді. (2.2.1) мен (2.2.2)-ге сәйкес келетін элементар ықтималдықтарды мына түрде жазамыз:

$$dW(q, p) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T} \quad (2.2.3)$$

$$dW(q, p) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{dN}{N}$$

мұндағы  $dt$  – фазалық нүктенің фазалық элементар көлемде болу уақыты,  $dN$  – фазалық координаттары  $q$  мен  $q + dq$  және  $p$  мен  $p + dp$ -ның аралығындағы статистикалық ансамбль мүшелерінің саны.

Ықтималдылықтың тығыздығы  $\rho(q, p)$  деген ұғым енгізсек, онда

$$dw(q, p) = \rho(q, p)d\Gamma. \quad (2.2.4)$$

Міне осы ықтималдық тығыздығы жүйені статистикалық жолмен сипаттағанда фундаменталді роль атқарады. Өйткені ол жүйе күйін анықтаушы  $q$  мен  $p$  айнымалылары арқылы ықтималдылықты үлестіруді өрнектейді. Осы шаманы  $\rho(q, p)$  статистикалық үлестіру функциясы деп атайды және оны анықтау статистикалық физиканың басты мәселесі. Өйткені, егер біз осы функцияны тапсақ, онда сол шама арқылы макрожүйені сипаттайтын барлық физикалық параметрлердің мәнін макрожүйенің

макроскоптық қасиеттерін толық түсіндіріп бере аламыз. Функция  $\rho(q, p)$  мына нормалау шартын қанағаттандыруы тиіс:

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1 \quad (2.2.5)$$

Олай болса, ықтималдық заңдары бойынша кез-келген физикалық шаманың орташа мәні төмендегі формула бойынша табылады:

$$\bar{L} = \int L(q, p) \rho(q, p) d\Gamma \quad (2.2.6)$$

Бұл өрнектерді басқа түрде, ықтималдықты үлестіру функциясы арқылы жазуға да болады:

$$\bar{L} = \sum_i L_i W_i \quad (2.2.7)$$

Мұндағы  $L_i$  –  $L$  функцияның жүйенің  $i$ -күйіндегі мәні болса,  $W_i$  - сол күйдегі шаманың  $L_i$  мәнін алу ықтималдығы. Бұл функцияның нормасы:

$$\sum_i W_i = 1 \quad (2.2.8)$$

Соңғы өрнекте  $L$  функциясының әр күйдегі мәні дискретті квантталған деп есептеледі: (2.2.5) пен (2.2.8) теңдіктерінің физикалық мәні- жүйе өзінің микрокүйлерінің кез келген бірінде тұратынын көрсетеді.

Дененің микрокүйлері уақыт озған сайын өзгеріп отырады. Сондықтан жүйенің физикалық сипаттамасын да өзгереді. Дененің тепе-теңдік күйіндегі физикалық параметрлерінің орташа мәндері олардың лездік мәндеріне тең болмайтынын тәжірибе көрсетеді (2-сурет). Шаманың әр лездік мәнінің өзінің орташасынан ауытқуын тауып, одан ауытқудың орашасын табу қиын емес. Бірақ ауытқулардың шын мәніндегі орташасы ретінде математикада орташа квадраттық ауытқуды алады

$$\delta_L = \sqrt{\Delta L^2} = \sqrt{(L - \bar{L})^2} \quad (2.2.9)$$

Мұны шаманың квадраттық флуктуациясы деп атайды. Квадраттық флуктуация  $\delta_L$  аз болған сайын шаманың орташа мәні лездік мәндерге солғұрлым жақын болады. Сондықтан  $L$  – дың  $\bar{L}$ -ден үлкен ауытқулары өте аз кездеседі және оның ықтималдылығы аз болады. Орташа ауытқулар салыстырмалы флуктуация арқылы өрнектеледі:

$$\eta_L = \delta_L / \bar{L} \quad (2.2.10)$$

Ал, егер берілген үлкен жүйені өзара әлсіз әсерлесетін жеке бөліктерге бөлсек, сонда біз квазибайланыссыз бірнеше макрожүйелер жиынтығын аламыз. Олар табиғата атомдар, молекулалар, тіпті солардан құрылған топтар жиынтығы болуы мүмкін. Егер олардың өзара әсерлесу энергиясы әр ішкі жүйенің жеке энергиясынан аз болса онда әр ішкі жүйеге статистикалық әдісті қолдануға болады. Әр ішкі жүйені квазитұйық жеке жүйе деп қарастырады. Мұндай әлсіз әсерлесетін ішкі жүйелердің әрқайсысын басқа жүйелермен байланысы жоқ жеке макрожүйе деп есептейді. Олай болса үлкен жүйенің берілген күйінің ықтималдығы ішкі жүйелер күйлерінің ықтималдықтар көбейіндісіне тең

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \quad (2.2.11)$$

$$\text{немесе } \rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \rho_3 \quad (2.2.12)$$

Жалпы алғанда статистикалық физика көптеген өзара байланыссыз ішкі жүйеден тұратын жүйелерді қарастырады.

### 3. Статистикалық үлестіру заңдылықтары

#### 3.1 Луивилл теоремасы және үлестіру функциясының энергиямен байланысы

Статистикалық үлестіру функциясы  $\rho(q, p)$  статистикалық мәселелерде іргелі роль атқаратынын бұрын айттық. Осы функцияның математикалық түрін табу үшін оны сипаттайтын өрнектің мазмұндық шекарасын анықтайтын бір-екі жағдайға тоқталайық. Ол үшін ең алдымен статистикалық физиканың мынандай ерекшелігін айта кетейік. Статистикалық физиканың негізгі заңдылықтары қарастырып отырған жүйенің қандай бөлшектерден тұратынына, олардың қасиеттеріне, қалайша өзара әсерлесетіндігіне, бөлшектердің қозғалысын кванттық не классикалық жолмен сипаттауымызға байланысы жоқ деп есептеуімізге болады. Өйкені, өте көп бөлшектен тұратын үлкен жүйе айырықша статистикалық заңдылықтарға ғана бағынады.

Ол заңдылықтарды анықтау жолында біз классикалық немесе кванттық әдістерді қатарынан пайдалана отырып, табылған математикалық өрнектердің мазмұндарының классикалық және кванттық ерекшеліктерін атап көрсетіп отыруымызға болады.

Сонымен үлкен тұйық жүйенің құрамына енетін шағын бір макрожүйедегі құбылысты ұзақ уақыт бойына бақылап отырайық. Толық бақылау уақытын өзара тең, өте аз уақыт  $\Delta t$  моменттеріне бөліп, әрбір осындай өте аз уақыт аралығындағы жүйенің макроқүйін фазалық кеңістіктің бір нүктесі ретінде қабылдайық. Сонда қарастырып отырған макрожүйені толық сипаттайтын Г-фазалық кеңістіктің барлық фазалық нүктелерінің уақыттық тізбегін бақылаудың толық уақытында өтіп шығамыз. Осылайша бақылау қортындысынан шыққан фазалық нүктелер тығыздығын  $\rho(q, p)$  деп белгілейік.

Мұндай макрожүйені уақыт бойынша бақылаудың орнына Гиббс жоғарыда айтқанымыздай жүйенің микроқүйлерін жеке ансамбльдер ретінде қарастыру жолын ұсынған. Ансамбльдің әр мүшесі жүйенің әр күйінің дәл көшірмесі ретінде алынады. Ансамбль құрамына енетін әр жүйе өз күйін уақыт озған сайын өзгертіп отырады. Ол реал жүйе күйінің өзгерісін сипаттайды. Сөйтіп Гиббстің статистикалық ансамбльдер әдісіне берілетін физикалық жүйенің уақыт бойынша өзгеріп отыратын координаттары әртүрлі  $(q, p)$  көп микроқүйлер жиынтығын ансамбльдер жиынтығы деп қарастырады.

Мысалы бір ыдыстағы газдың қасиетін статистикалық физикада зерттеу үшін осындай бірдей ыдыстағы, бірақ түрлі микроқүйдегі газы бар жүйелер ансамблі деп қарастырады. Ал, егер бір кристалл микроқүйі ретінде өзіндей жеке кристаллдар жиынтығын Гиббс ансамбльдері ретінде алуымыз керек. Олардың бәрі бірдей ортада орналасуы қажет. Осындай ойша алынған

жүйелер жиынтығы статистикалық ансамбль құрайды. Ансамбльдердің әр мүшесінің бастапқы шарты және ортамен әсерлесуі түрліше болғандықтан әр мүшенің күйі түрліше өзгеріп отырады, яғни  $\rho = \rho(q, p, t)$ . Енді осы функцияны анықтайтын теңдеуді табайық. Тепе-теңдіктегі микрожүйенің бірлік көлемдегі фазалық нүктелері жоғалып кетпейді және жаңадан тумайды, ансамбль саны тұрақты. Сондықтан белгілі көлемдегі нүктелер саны бірлік уақыт ішінде  $-\frac{d}{dt} \int_r \rho(q, p, t) d\Gamma$ -ға азайғанда, ол осы көлем беті арқылы өтіп жатқан нүктелер ағыны  $\oint \rho \vec{u} d\vec{\tau}$ -ға тең болуы керек. Сонда:

$$-\frac{d}{dt} \int_v d\Gamma = - \int_v \frac{d\rho}{dt} d\Gamma = \oint \rho \vec{u} d\vec{\tau} \quad (3.1.1)$$

Мұндағы  $\vec{u}$  – фазалық нүктелердің  $6N$ -өлшемді жылдамдығы  $(\dot{q}_i, \dot{p}_i), i = 1, 2, \dots, 3N$ ;  $d\vec{\tau}$  –  $6N$  өлшемді  $d\Gamma$  көлемнің бет элементі. Гаусс теоремасын пайдаланып (3.1.1) теңдіктегі беттік интегралды көлемдік интегралға түрлендіріп

$$\int_r \left[ \frac{d\rho}{dt} + \text{div}(\rho \vec{u}) \right] d\Gamma = 0$$

өрнегін аламыз, яғни

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0. \quad (3.1.2)$$

Бұл кәдімгі үздіксіздік теңдеуі, ол фазалық нүктелер санының тепе-теңдіктегі жүйе үшін тұрақты болатынын өрнектейді.

Егер жүйе тұйық не квази тұйық болса, онда сыртқы ортаның жүйе бөлшектеріне әсерін жоқ деп есептеп жүйені сипаттайтын гамильтонианды уақытқа байланысы жоқ деп есептеуге болады. Олай болса, жалпыланған жылдамдықтар  $\dot{q}_i$  мен  $\dot{p}_i$  Гамильтон теңдеуіне (1.1.1) бағынады. Сонда (3.1.2)-ны былайша көшіріп жазамыз:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\} = 0.$$

Ал (1.1.1) гамильтон теңдеулерінен мынандай теңдіктерді аламыз.

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

$$\text{Одан Лиувилл теңдеуі шығады: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (3.1.3)$$

Сөйтіп үлестіру функциясы  $\rho(q, p, t)$ , фазалық кеңістіктегі динамикалық траектория бойында тұрақты күйінде қалатынын көреміз. Осы қағида Лиувилл теоремасының мазмұнын береді. Лиувилл теоремасының ролі макрожүйе күйлерінің уақыт бойынша эволюциясы үшін өте зор. Бұл мәселеге біз кітап соңында физиканың осы кітаптағы негізгі бөлігінде кинетикада қайта ораламыз. Ал статистикалық физикада біз денелердің



тепе-теңдік күйлерін, яғни стационарлы күйлерін ғана қарастырамыз. Сондықтан үлестіру функциясы  $\Gamma$ -кеңістіктің әр нүктесінде тұрақты,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ .

Онда Лиувилл теоремасын былай жазамыз:

$$\vec{u}\nabla\rho = 0 \quad (3.1.4)$$

$$\text{немесе } [\rho, H] = \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (3.1.5)$$

Фазалық тығыздықтың тұрақыллығын көрсететін бұл теоремадан өте қажетті салдарлар шығады. Мысалы кеңістіктің  $d\Gamma_1$  элементар көлемінде  $t_1$  уақытта  $dn_1$  фазалық нүктелер орналассын делік. Уақыттың келесі бір мезетінде бұл нүктелер басқа  $d\Gamma_2$  көлемге көшсін. Сонда фазалық тығыздықтың анықтамасы бойынша

$$dn = \rho_1 d\Gamma_1 = \rho_2 d\Gamma_2 \quad (3.1.3)$$

олай болса  $\rho_1 = \rho_2$ , яғни  $d\Gamma_1 = d\Gamma_2$ . Сондықтан нүктелер көлемі өзгермейді, ол сығылмайды.

Дәлелденген теорема (3.1.3) классикалық механика заңдарының салдары, ал үлестіру функциясы  $\rho(q, p)$  қозғалыс интегралы екенін көріп отырмыз. Оның үстіне бұл функция мультипликатты, ал оның логарифмі қозғалыстың аддитивті интегралы екендігі айқын көрінеді. Шындығында, жүйені ойша екі макрожүйеге бөліп, оларды өзара өте әлсіз байланыстағы жүйелер деп қарастыруға болады. Өйткені біреуінің лездік күйіне екіншісінің күйі әсер беріп үлгере алмайды. Онда толық жүйе күйінің ықтималдығын былай жазуға болады.

$$dW(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2 = dW_1 dW_2$$

Ал  $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$  болса, онда  $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$ ;

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (3.1.6)$$

Мұндай аддитивті қозғалыс интегралы жүйені сипаттайтын аддитивті қозғалыс инварианттары арқылы өрнектелуі тиіс. Физикалық жүйелер үшін тек 7 ғана өзара байланысы жоқ, аддитивті қозғалыс интегралы бар. Энергия, толық жүйенің толық импульсі  $\vec{p}$  мен  $\vec{M}$  импульс моментінің үштен проекциялары бар. Сондықтан ықтималдық тығыздығы  $\rho(q, p)$  7 параметрлер арқылы өрнектелуі керек. Ал, бұдан былай іздеп жатқан функциямыз дененің тек толық энергиясына ғана байланысты деп есептейміз:

$$\rho(q, p) = \rho(E) \quad (3.1.7)$$

Өйткені статистикалық физикада қарастырып отырған жүйенің бүтіндей қозғалысының қажеті жоқ, бұл жерде тек жүйенің ішкі құрылысында болып жатқан құбылыстар ғана зерттеледі деп есептеледі.

Осы қортынды кванттық жағдайда да дұрыс екенін дәлелдеу қиын емес, өйткені объектінің ішкі микрокүй ықтималдығы жүйенің толық ішкі энергиясымен ғана анықалады

$$W_i = W_i(E) \quad (3.1.8)$$

Дегенмен  $\rho(E)$  функциясын анық түрін табу үшін механикалық емес басқа да физикалық теориялық әдістерге сүйенуге тура келеді.

### 3.2 Микроканондық және канондық үлестірулер

Шындығына келгенде теориялық физиканың қай бөлігін алсақ та олардың негізінде экспериментке сүйеніп алынған бір-екі аксиома жатады. Статистикалық физиканың негізі болып табылатын статистикалық үлестіру функциясын табудың негізінде де аксиома жатыр. Оның дұрыстығына көз жеткізу үшін осы теорияның қортындыларын барлық эксперименттік фактілер бойынша растап отыру керек.

Осы мақсатта Гиббс екі әдіс ұсынды. Оның көмегімен осы кезде барлық макрожүйелердің қасиеттеріне егжей-тегжейлі зерттеулер жүргізілуде. Бірінші әдіс бойынша жекелеген тұйық жүйе қарастырылады. Осы тұйық жүйенің тепе-теңдік күйінде оның толық энергиясы  $E(q, p) = E_0$  өзгермейді. Өйткені оның сыртқы денелермен әсерлесуі жоқ деп есептеуіміз керек. Оның барлық микрокүйлеріне сәйкес келетін ансамбль мүшелерінің бәрінің энергиясы бірдей  $E_0$ .

Мұндай ансамбльдер жиынтығын микроканондық деп, ал микрокүйлерді энергиялары бойынша үлестіруді- микроканон үлестіруі деп атайды. Ықтималдық тығыздығы  $\rho(q, p)$  энергиялары бірдей гипербетте ғана нөлге тең емес. Оны аналитикалық түрде Дирактың  $\sigma$  - функциясы арқылы жазуға болады:

$$\rho(q, p) = \lambda \delta[E(q, p) - E_0]. \quad (3.2.1)$$

$\lambda$  - нормалау шарты бойынша анықталатын тұрақты. Осы формуланы Гиббстің микроканондық үлестіруі деп атайды.

Көп жаңғайда жүйенің энергиясымен бірге оның көлемі  $V$ , ондағы бөлшектер саны  $N$  белгілі мән алатын болса, онда (3.2.1)-формулаға ол шамаларды да анық енгізу керек:

$$\rho(q, p) = \lambda \delta[E(q, p) - E_0] \delta(V - V_0) \delta_{NN_0} \quad (3.2.2)$$

Практикада толығымен мына екінші әдісті қолданады. Ол әдіс бойынша тұйық емес, бірақ бір үлкен ортада (термостатта) орналасқан ішкі кіші жүйені зерттейік. Ортамен әсерлесудің себебін мынандай тұйықталмаған жүйе микрокүйінің энергиясы уақыт бойынша күрделі түрде өзгеріп отырады. Бірақ бұл жерде әр микрокүй энергиясын анықтап жатудың қажеті жоқ. Бізге керегі жүйенің макрокүйлерінің жасалу жасалу ықтималдығы ғана.

Кітаптың алғашқы бөлімінде қарастырып отырған ішкі жүйеміздің қабықшасы термостатпен тек жылу алмаса алады, бірақ бөлшектер өткізбейді, және көлемі өзгермейді деп есептейміз:  $N = const, V = const..$  Келесі тарауларда бұл шектеулерді алып тастап бөлшек саны өзгеріп отыратын жүйелерді де қарастыратын боламыз.

Ал, бұл жерде қарастырып жатқан жүйе энергиясы  $\varepsilon$ , термостатпен бірге бүкіл үлкен жүйе энергиясын  $E, Q, P$  термостат координаттары, ішкі жүйе

координаттарын- $q, p$  деп белгілесек, сонда бүкіл тұйық жүйе үшін микроканондық үлестіруді былай жазуға болады:

$$\rho(q, p, Q, P) = \Lambda \delta(E + \varepsilon - E_0) \quad (3.3.3)$$

Мұндай тұйық емес, термостатпен жылу алмасып тұрған ішкі жүйенің статистикалық ансамблін және оның үлестірілуін – канондық үлестіру деп атайды.

Қарастырып жатқан жүйеміз жалпы үлкен жүйенің (термосат) бір бөлігі болғандықтан, оны сипаттайтын микрокүйлер ықтималдығы тығыздығының логарифмі  $\ln \rho$  энергияның аддитивті функциясы. Осы аддитивтік шартты қанағаттандырудың бір ғана жолы бар. Ол мынау:

$$\ln \rho = a + b \ln \varepsilon(q, p)$$

Мұндағы  $a$ - мен  $b$  тұрақтылар. Ансамбльдің барлық мүшелері үшін  $a$  мен  $b$  бірдей мән алады.  $\rho = e^a e^{b\varepsilon(q,p)}$  немесе

$$\rho = \frac{1}{I} e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{\theta}}$$

$$W(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{\theta}} d\Gamma // \Delta w \sim \Delta \Omega = \Delta \Gamma / (2\pi\hbar)^5$$

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon) \quad (3.3.4)$$

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$$

Соңғы өрнекте тұрақтыларды басқаша белгіледік. Осы өрнек Гиббстің классикалық канондық үлестіруі. Келесі параграфта канондық үлестіруді мұнанда дәлірек, микроканондық үлестіруден қорытып шығарамыз. Статистикалық физикада микроканондық үлестірудің постулаттарын негізгі қағидалар деп есептейді. Бірақ осы ғалымның негізі ретінде микроканондық пен макроканондық үлестірудің бірін тең постулат түрінде таңдап алуымызға болады.

Әзірше канондық үлестірудің бір басты қасиетін атап өтейік. Макрожүйелер үшін энергия өскен сайын өте тез өседі, ал  $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$  тез төмендейді. Сондықтан екеуінің көбейтіндісі энергияның ең ықимал мәнінде  $E = E_{\text{ык}}$  өте тар ені бар және аса биік максимум береді. Оның биік және ені тар болуы жіңішкелігі  $\delta$  – функцияға жақын. Олай болса канондық және микроканондық үлестірулер бір-біріне өте жақын, эквивалентті. Сондықтан энергияның ең ықимал мәні осы жүйе үшін энергияның орташа мәнінен айырмасы өте аз. Жоғарыда айтқанымыздай, тұйық жүйедегі статистикалық тепе-теңдік күй еріксіз, сырттың әсерінсіз, өз бетімен жасалады. Өйткені ол микробөлшектердің өзара әсерлесуі мен қозғалысынан туады. Олай болса кез-келген жеке тұйықталған жүйенің әр микрокүйінің пайда болу ықтималдығы бірдей. Осыдан жүйенің макроскоптық күйінің жасалу ықтималдығы ондағы микрокүйлер санына статистикалық салмағына пропорционал екені туады:

$$w \sim \Omega(q, p)$$

Сонымен бірге бұл қағида жоғарыда айтылған микроканондық үлестірудің: «кез-келген ішкі жүйелердің барлық микрокүйлері тең ықтималды күйлер» деген постулатына сәйкес келеді. Үлкен макрожүйені бірнеше өте көп ішкі жүйелерге бөлуге болады. Сондай үлкен жүйенің берілген микрокүйінің болу ықтималдығын оның ішкі жүйелерінің ықтималдықтар көбейтіндісі түрінде жазуға болады.

Тепе-теңдік күйде мұндай көбейтінділер өзара тең болатынына көз жеткізу қиын емес. Бұдан мынандай қорытынды жасаймыз: макрожүйенің микрокүйлерінің хаустық алмасу кезінде макрожүйенің ең ықтимал күйі ең көп микрокүйлермен қамтамасыз етіледі. Сондықтан макрокүйлердің статистикалық салмақ қатынастары сол күйлердің болу ықтималдығы туралы информация береді.

Бұл айтылғандардың барлығы энергиясы тек дискретті өзгеретін жүйелер үшін ғана емес, сондай-ақ күйлері үздіксіз өзгеретін классикалық жүйелер үшін де орындалады: өйткені  $\Delta w \sim \Delta \Omega = \Delta \Gamma / (2\pi\hbar)^s$ , яғни жүйе ықтималдығы оған сәйкес келетін микрокүй мөлшерін сипаттайтын фазалық көлемі бойынша өлшенеді.

Құрамында өте көп бөлшектер бар макрожүйенің ең ықтимал күйі нағыз ақиқат күй. Ол күйдің болу ықтималдығы  $w \sim 1$  (бірге жақын). Басқа күйлердің ықтималдығы осындай дәлдікпен нөлге тең деп айтуға болады. Сондықтан кез-келген тұйық жүйелер өздігінен осы ең ықтимал күйге келеді де, одан жүйе өз бетімен шығып кете алмайды. Тепе-теңдік күйдің жасалу ықтималдығы максималды мән алатындықтан оны жасайтын микрокүйлердің мөлшері де ең үлкен мән алады. Әрине тепе-теңдік күйде макрожүйедегі ішкі қозғалыстар тоқталмайды. Яғни микрокүйлердің ауысуы үздіксіз болып жатады. Бірақ ол ауысулар макрожүйенің тепе-теңдігін өзгере алмайды.

Жоғарыда алынған статистикалық үлестірулерге физикалық мазмұн беру үшін  $a, v$  немесе  $I, \theta$  – тұрақтыларының физикалық мағынасын анықтау керек. Ол үшін статистикалық физика аппаратын тағы бір физикалық постулатпен толықтыру керек. Күй ықтималдығының немесе ықтималдық тығыздығының логарифмі аддитивті шама болғандықтан соған пропорционал шама  $S = k \ln \Omega$  микрокүйдің бірімәнді функциясы болып табылады. Ал бұл функция феноменологиялық энтропия ұғымына сәйкес келетіндіктен (егер оны Больцман тұрақтысына көбейтсек  $k = 1.38 * 10^{-23}$ ), біз оны статистикалық энтропия деп атайтын боламыз:

$$S = k \ln \Omega \quad (3.3.5)$$

Бұл формуланы Больцман принципі деп атайды.

Теп-теңдік күй үшін  $S_{\max} = k \ln \Omega_{\max} \dots$

Барлық басқа күйлер үшін  $\Omega < \Omega_{\max}$ ,  $S = S_{\max}$ . Сондықтан Больцман бойынша тепе-теңдікке көшу процесінде энтропия өсіп отырады. Соның себебінен жүйе ықтималдығы көп күйге өтіп отырады.

### 3.4. Гиббстің канондық үлестіруі

Канондық үлестіруді микроканондық үлестіруден шығарып алуға болады. Канондық үлестіру дегеніміз үлкен жүйенің (термостаттың) ішіндегі квазибайланыссыз ішкі жүйенің микрокүйлерінің ықтималдығы болғандықтан термостатқа орналасқан ішкі бір макрожүйені алайық. Ол ортаның (термостаттың) өте аз бөлігі, дегенмен оның өзі де макрожүйе. Үлкен жүйе-тұйық және статистикалық тепе-ендік күйде болсын. Ішкі жүйе микрокүйлерінің үлестіру функциясын табайық. Зерттейтін жүйе энергиясын  $\varepsilon$  ал, бүкіл тұйық жүйе энергиясын  $E$  деп белгілесек, онда термостаттың энергиясы  $E - \varepsilon$  болады. Бұл жерде  $E \gg \varepsilon$  деп есептейміз. Егер  $\Omega(\varepsilon)$  – зерттелетін жүйе күйлерінің саны болса,  $\Omega_r(E - \varepsilon)$  – термостат күйлерінің саны. Микроканондық үлестіру бойынша энергиясы  $\varepsilon$  бір күйдің жасалу ықтималдығы үлкен жүйе мен ішкі жүйе күй сандарының көбейтіндісіне пропорционал:

$$W(\varepsilon) = \text{const} \Omega(\varepsilon, E - \varepsilon) = \text{const} \Omega(\varepsilon) \Omega_r(E - \varepsilon) \quad (3.4.1)$$

Үлестіруді нормалау үшін зерттеу жүйесінің барлық күйлері бойынша қосынды алуымыз керек:

$$\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \Omega_r(E - \varepsilon).$$

Сондықтан бірге нормаланған ішкі жүйе күй ықтималдығы мынаған тең:

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) \Omega_r(E - \varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \Omega_r(E - \varepsilon)} \quad (3.4.2)$$

Бұл қатыстағы жүйе күйін  $\Omega(\varepsilon)$  сол сияқты термостат күйін  $\Omega_r(E - \varepsilon)$  есептеуге тура келеді. Бірақ ол өте қиын мәселе. Сондықтан термостат күй санын шығарып тастау үшін өте үлкен сан  $\Omega_r(E - \varepsilon)$  орнына оның логарифмін аламыз  $\delta(E - \varepsilon) = \ln \Omega_r(E - \varepsilon)$ . Мұны Тейлор қатарына жіктеп, тек сызықтық мүшесін қалдырсақ, сонда  $\delta(E - \varepsilon) = \delta(E) - \frac{\partial \delta}{\partial E} \varepsilon + \dots$

Олай болса:

$$\Omega_r \approx e^{\delta(E)} \cdot e^{-\varepsilon/\theta} \quad (3.4.3)$$

Бұл жерде  $\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \delta}{\partial E}$  деген белгілеу енгіземіз.

Осы қатыстарды (3.4.2)-ге қойып практикада өте қолайлы, қажет және қол жетімді дәлдіктегі формула аламыз:

$$w(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon) \quad (3.4.4)$$

Сөйтіп кванттық жүйелер үшін канондық үлестіруді жасап алдық деп есептеуге болады. Мұндағы:

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \quad (3.4.5)$$

нормалау көбейтіндісін физикада статистикалық қосынды деп атайды. Ол жүйенің барлық термодинамикалық сипаттамаларын есептеуге өте қажет шама. Ол шамалар осы статистикалық қосынды  $Z$  арқылы өрнектелетіндігін кейін көреміз. Мұндағы қосынды бойынша ішкі жүйенің мүмкін болатын энергияларының  $\varepsilon$  барлығы бойынша қосынды алынады. Ықтималдықтарды есептеу үшін жүйенің барлық күйлерінің энергия деңгейлерін білуіміз керек.  $W(\varepsilon)$ -функциясындағы шамалардың бәрі ( $\theta$ -дан басқасы) тек қарастырып жатқан жүйе параметрлеріне ғана байланысты. Оның термостатпен әсерлесуін сипаттайтын жалғыз  $\theta$  ғана. Бұл тұрақты шаманы статистикалық температура деп атайды.

Берілген жүйе үшін статистикалық қосынды да тұрақты. Олай болса  $W(\varepsilon)$ -ның құрамында жүйе параметрлері бойынша өзгеріп отыратын екі ғана көбейтінді бар. Бірі- $\Omega(\varepsilon)$ , кез-келген макрожүйе үшін өте көп еркіндік дәрежесі бар, энергия бойынша өте тез өсіп отырады. Ал, екіншісі  $\exp(-\varepsilon/\theta)$ -энергия бойынша экспонентті түрде, керісінше төмендеп отырады. Осындай құрамында екі көбейтіндісі бар шаманы график түрінде сызсақ, ені тар өте биік шоқы пайда болар еді. Оның максимумы  $E_{\max} = E_{e.б.}$  энергияның ең ықтимал мәніне  $E_{e.б.}$  тең.

$W(\varepsilon)$ -ның графиктегі түрі  $\delta$ -функциядан еш айырмасы елеусіз екендігін бұрын да айтқанбыз. Практикада  $W(E_{e.б.})=1$  деп, ықтималдықтың басқа мәндері нөлге тең деуге болады. Олай болса барлық физикалық шамалардың орташа мәні олардың ең ықтимал мәніне тең деп алуға болады:

$$\bar{E} \approx E_{e.б.}; \bar{L} \approx L(E_{e.б.}) \approx L(\bar{E}) \quad (3.4.6)$$

Сөйтіп (2.2.6) мен (2.2.7) формулалары бойынша физикалық шамалардың орташа мәнін (3.4.4)-формуланы пайдаланып табарда қосындылардың ең ықтимал мәніне сәйкес келетін мүшені ғана қалдыруға болады. Басқа мүшелердің мәндері жоқтың қасы. Олай болса

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} \approx \Omega(E_{e.б.}) e^{-\frac{E_{e.б.}}{\theta}} \quad (3.4.7)$$

$$\bar{L} = \sum_{\varepsilon} L(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} \Omega(\varepsilon) \approx L(E_{e.б.}) e^{-\frac{E_{e.б.}}{\theta}} \Omega(E_{e.б.}) \quad (3.4.8)$$

### 3.5. Статистикалық температура

Статистикалық температура  $\theta$  термостаттың тепе-тең күйін сипаттайтын макроскоптық шама. Ол  $\theta > 0$  оң сан, ал егер ол теріс мән алса, онда жүйенің энергиясы өскен сайын күй ықтималдығы шексіз өсіп кетер еді. Олай болуы мүмкін емес. Егер екі макрожүйе алып, оларды жылулық контактке келтірсек, олардың тепе-теңдікке келу-келмеуін көрсететін параметр осы  $\theta$  екенін көрсетейік. Ол үшін А мен В екі термостат алайық, олардың температуралары  $\theta_1$  мен  $\theta_2$  болсын. Екеуіндегі ішкі жүйелер 1 (А ішінде) мен 2 (В ішінде)-нің күй ықтималдығының үлесуі:

$$W_1(\varepsilon) = \frac{1}{Z_1(\theta_1)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_1}} \Omega_1(\varepsilon); W_2(\varepsilon) = \frac{1}{Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_2}} \Omega_2(\varepsilon)$$

Екеуін жанастырғанда жалпы қосылған жүйе аз уақытта тепе-теңдікке келеді. Жалпы жүйе күй ықтималдығының үлесуі мынаған тең:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z|\theta|} e^{-\varepsilon/\theta} \Omega(\varepsilon) \quad (3.5.1)$$

Осы жалпы үлесуді басқа жолмен де табуға болады. Ол үшін екеуінің әсерлесуін әлсіз деп есептеп ішкі 1 мен 2 жүйелерді квазибайланыссыз десек, сонда біріккен жүйенің жасалу ықтималдылығының үлесуін былай жазамыз.

$$W(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2} W_1(\varepsilon_1) W_2(\varepsilon_2) = \sum_{\varepsilon_1} W(\varepsilon_1, \varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon_1} \frac{1}{Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\theta_2}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) \quad (3.5.2)$$

яғни осы екі формула (3.5.1) мен (3.5.2) бір бірімен сәйкес болуы үшін  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$  теңдік орындалуы керек. Яғни (3.5.2) теңдік (3.5.1) формулаға өту үшін олардың статистикалық температуралары бірдей болуы тиіс. Өйткені:

$$\sum_{\varepsilon_1} e^{\varepsilon_2 \left( \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_2} \right)} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon} \Omega_1(\varepsilon_1) - \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \Omega(\varepsilon)$$

Олай болса,

$$\begin{aligned} Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2) &= Z_1(\theta) Z_2(\theta) = \sum_{\varepsilon_1} \Omega(\varepsilon_1) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \sum_{\varepsilon_2} \Omega(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta}} = \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2} e^{-\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon_2) = \\ &= \sum_{\varepsilon \varepsilon_1} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon} e^{-\varepsilon/\theta} \Omega(\varepsilon) = Z(\theta) \end{aligned}$$

Егер  $\theta_1 \neq \theta_2$  болған жағдайда (3.5.1) мен (3.5.2) формулалары бірдей болмайды, біріккен жүйе тепе-теңдікке келмейді. Тек  $\theta_1 = \theta_2$  болғанда ғана біріккен жүйе тепе-теңдікке болады.

Олай болса тепе-теңдіктегі жүйенің сипаттамасы  $\theta$  термодинамикалық температураның  $T$  барлық қасиетіне ие болады. Олай болса  $\theta$  мен  $T$  өзара бірмәнді байланыста болуы керек. Осы байланысты тағайындайық. Ол үшін тұйық жүйе-термостат энергиясы  $E$  жүйенің толық ішкі энергиясын еске алайық  $E = U$ , сонда (3.4.3) формуласын былай жазамыз.

$$\frac{1}{\theta} = \left( \frac{\partial \delta}{\partial \Omega} \right)_\lambda$$

Больцман формуласы (3.3.5) бойынша  $\Omega = \exp(S/k)$ . Яғни  $\delta = \frac{1}{k} S$ , онда

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{k} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_\lambda.$$

Термодинамикадағы  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_\lambda = \frac{1}{T}$  қатысын пайдалансақ,  $\theta = kT$  (3.5.3) екенін

көреміз. Сөйтіп канондық үлестіру формуласы (3.4.4) мына түрге енеді:

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \quad (3.4.5)$$

Осындай канондық үлестірудің практикада қолданылып жүрген соңғы формуласын алдық. Бұл формуланың классикалық физикадағы түрін 1901 жылы Гиббс тапқан.

Бұл жерде мынаны атап айтқан жөн. Газдардың қасиетін зерттегенде классикалық статистикада квазибайланыссыз ішкі жүйе ретінде жеке молекулаларды да (бөлшектерді) алуға болады. Бұл кезде температура үлестіру параметрі ретінде тек микрожүйенің қасиетін, яғни ол бүтін газды ғана сипаттайды.

### 3.6. Кванттық және классикалық канондық үлестіру.

#### Квазиклассикалық жуықтау

Жоғарыдағы (3.5.4)- формула үлестірудің кванттық түрі. Үлестірудің бұл түрінен классикалық түрге өтейік.

Кванттық жүйенің энергиясы дискретті, ал классикалық физикада энергия-үздіксіз шама. Кванттық жүйенің энергиясы дискретті болғанымен макрожүйенің энергияларыны бір-бірімен өте тығыз орналасқан, сондықтан оны үздіксіз өзгертін шама деп есептеуге болады. Солай болса үлестірудегі қосындыны интегралмен алмастыруға болады. (3.5.4) формулада энергияның шексіз аз интервалына көшсек, ықтималдық формуланы мына түрде жазамыз:

$$dW(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)}$$

Мұндағы  $d\Omega = \frac{d\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^f}$  екенін есепке алсақ:

$$dW = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma} \quad (3.6.2)$$

Соңғы формула үлестірудің классикалық түрі болып табылады. Ықтималдықтың тығыздығы:

$$\rho(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma / dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE} \quad (3.6.3)$$

(3.6.2) формуласын жалпыланған координаттар арқылы былайша жазуға болады:

$$dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp \quad (3.6.4)$$

мұндағы:

$$I = \int e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp \quad (3.6.5)$$



I-классикалық физикадағы статистикалық интеграл, ол кванттық физикадағы статистикалық қосындыны алмастырады.

Бірақ, классикалық үлестірулердің (3.6.2) мен (3.6.4) қолданылуы шектелген. Оның қолдану шекарасын кейін қарастырамыз. Дегнемен, кванттық формулаларды есептеу жолында пайдалану өте үлкен математикалық қиындықтар туғызады. Сондықтан практикалық есептеулерде көбінесе осы классикалық жолды пайдаланады.

Мысалы, статистикалық қосынды

$$Z = \sum_E e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)$$

формуласындағы  $d\Omega(E)$  –ның орнына  $d\Omega(E) = \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}$  қатынасын

пайдаланады. Сонда біз квазиклассикалық жуықтаудады аламыз:

$$Z = \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} dpdq. \quad (3.6.6)$$

Сөйтіп  $dW$  –жүйе координаттарының  $q$  мен  $q+dq$  және  $p$  мен  $p+dp$  арасында жақан күйлерінің ықтималдығын береді.

Мысал ретінде кваитұйық ішкі жүйе ретінде идеал газдың жеке бір молекуласын қарастырайық.  $\varepsilon$  -молекуланың энергиясы,  $N=1$  сондықтан біздің жүйеміздің бар болғаны 6 еркіндік дәрежесі бар. Фазалық кеңістіктің элементар көлемі мынаған тең:

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

Немесе сфералық координатта

$$d\Gamma = p^2 dp \sin \theta d\theta d\vartheta dV$$

мұндағы  $dV = dx dy dz$ .

Егерде жүйемізге әсер ететін сыртқы өріс жоқ болса, онда молекула энергиясы оның кинетикалық энергиясына тең:  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , және ол қозғалыс

бағытына ( $\theta$  мен  $\vartheta$ ), ыдыстың қай жерде орналасқанына байланысты емес. Сонда энергиясы  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$  арасында жатқан молекуланың статистикалық салмағы:

$$d\Omega = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp \int \sin \theta d\theta d\vartheta dV = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp = \frac{Vm^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} d\varepsilon. \text{ Олай болса,}$$

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma = \frac{Vm^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^2}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

$$Z = \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.6.7)$$

$$dW = \frac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (3.6.8)$$

Осылай классикалық сатистикада Планк тұрақтысы жойылып кетеді.

Сонымен статистикалық физиканың негізгі қағидалары мен принциптерін қорыта отырып төмендегі тұжырымдарды айта кеткен жөн.

1. Статистикалық жүйе аса көп мөлшердегі өзара байланысы аз квазибайланыссыз ішкі жүйелерден тұрады. Үлкен жүйе тұйық, ал ішкі квазибайланыссыз ішкі жүйелерден тұрады. Үлкен жүйе тұйық, ал ішкі жүйе квазитұйық деп есептеледі. Классикалық статистикада барлық микробөлшектердің микрокүйлері, жалпыланған  $q_i$  координат пен  $p_i$ –импульстердің  $6N$  жиынтығы арқылы беріледі. Кванттық жүйелер үшін барлық ішкі жүйелердің кванттық күйлері берілуі тиіс.
2. Жүйелердің түрлі микрокүйлерде болу ықтималдығы статистикалық үлестірулер арқылы өрнектеледі:

$$W_i = W(\varepsilon_i); dW = \rho(q, p)d\Gamma.$$

Сонымен бірге физикалық шамалардың статистикалық орташа мәні макрокүйлердің параметрлері ретінде беріледі

$$\bar{L} = \sum_i L_i W_i; \bar{L} = \int \rho L d\Gamma$$

3. Статистикалық физиканың негізгі қағидасы ретінде микроканондық үлестіру постулатын алды. Одан канондық үлестіруді шығарады. Канондық үлестіру барлық теориялық және практикалық есептеулерде қолданылады. Статистикалық тепе-теңдік күйлер үшін статистикалық үлестіру функциясы уақыт бойынша тұрақты қалуы тиіс.
4. Статистикалық және термодинамикалық сипаттау жолдарының байланысы Больцманның  $S = k \ln W_T$  формуласына негізделген.
5. Тепе-теңсіздік күйдегі жүйелер қасиеттері Больцман теңдеулерінің көмегімен жүргізіледі.

## II-тарау

### ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ НЕГІЗГІ ЗАҢДАРЫ

#### 2.1 Макрожүйелерді термодинамикалық параметерлер арқылы сипаттау

Термодинамика аса көп микробөлшектерден тұратын макрожүйелердегі болатын физикалық процестерді зерттейтін феноменологиялық теория. Микробөлшектер ретінде атомдар, молекулалар, иондар, электрондар, фотондар т.б. алуға болады. Мысалы қалыпты жағдайда газдардың 1 молінде  $6 \cdot 10^{23}$  молекула болады. Бірақ термодинамика заттардың ішкі атомдық-молекулалық құрылысы туралы мәліметтерге сүйенбей-ақ тек оларды жалпы түрде сипаттайтын, тәжірибеде өлшеуге болатын параметрлер (қысым, температура, көлем, электр мен магнит өрістерінің кернеулігі, ерітінді концентрациясы т.с.с.) арқылы өрнектейді. Сондықтан термодинамикалық әдісті жалпы барлық макрожүйелерге қолдануға болады. Оны тек физикада ғана емес химияда, техникада, астрономияда, тағы да басқа ғылыми-техниканың саласында пайдаланады.

Макрожүйелер тепе-теңдік күйде тұруы да, тұрмауы да мүмкін. Біз бұл кітапта негізінде тепе-теңдік күйде тұрған жүйелерді қарастырамыз. Тепе-теңсіздіктегі жүйелерді кітап соңында шолу түрінде ғана талқылайтын боламыз. Термодинамиканың мұндай тепе-теңсіздік күйдегі жүйені зерттейтін бөлігін, әдетте, физикалық кинетика деп атайды. Ол әлі жақсы зерттелмеген ғылым бөлігі. Қазіргі кезде ғалымдар оған үлкен күш салуда. Сонымен түрлі заттар мен құбылыстардың макро қасиеттері соларды сипаттайтын параметрлер деп аталатын физикалық шамалармен сипатталады. Жүйені сипаттайтын параметрлер жиынтығы оның берілген күйін анықтайды. Егер жүйенің осындай параметрлері уақыт бойынша өзгермейтін болса, ондай күйді стационар күй деп атайды. Ал параметрлердің бірі өзгеруінің есебінен жүйенің күйі өзгеріп жатса, онда жүйеде бір физикалық процесс жүріп жатыр деген сөз.

Егер жүйе барлық жағдайда өзінің біртектілігін жоғалтпаса, оның осындай ешбір ағындар болмайтын стационар күйін тепе-теңдік күй деп атайтын боламыз.

Егер жүйе сыртқы денелермен не энергиясымен, не бөлшектерімен алмаспайтын болса онда мұндай жүйені тұйық деп атаймыз. Осындай тұйық жүйеде оның температурасы, қысымы әр нүктеде түрліше болып бір процесс жүріп жатса, ертелі-кеш онда бұл процестер теңесіп, өзінің біртекті тепе-теңдік күйіне келеді. Осы процеске кеткен уақытты релаксация уақыты деп атайды. Тұйық жүйе осы жолмен өзінің тепе-теңдік күйіне жетеді және ол күйден өз бетінше шығып кете аламайды. Міне сондықтан жүйенің тепе-теңдік күйі ең ықтимал күй болатыны белгілі. Егерде жүйедегі процестер релаксация уақытынан әлдеқайда ұзақ уақыт жүретін болса, онда мұндай жай жүретін процестерді де квазистационар немесе тепе-теңдіктегі процестер деп атауға болады. Өйткені ондай күйді бірнеше жекелеген тепе-теңдіктегі күйлер тізбегіне жіктеуге болады.

Тепе-теңдік күйді сипаттайтын термодинамикалық параметрлер берілген жүйе үшін өзара терең байланыста болады. Оларды байланыстыратын теңдеулерді сол жүйенің күй теңдеуі деп атайды. Мысалы газдар үшін температурасы  $T$ , қысымы  $P$ , көлемі  $V$  өзара байланысатын  $f(P, V, T) = 0$  теңдеу газ күйінің теңдеуі деп аталады. Бұл теңдеулер қарастыратын жүйенің барлық қасиеттерін және оларда болатын процестерді зерттеуде басты роль атқарады. Мысалы идеал газ күйінің теңдеуін Менделеев-Клапейрон теңдеуі деп атайды.

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (2.1.1)$$

мұндағы  $m$  – сол газдың массасы,  $\mu$  – оның бір молінің массасы,  $R$  – универсал газ тұрақтысы. Бірақ мұндай теңдеулерді термодинамикалық әдіспен тағайындау мүмкін емес. Оларды термодинамикада тек тәжірибе жолмен табады. Теория жолымен теңдеуді табу үшін жүйенің ішкі атом-молекулалық қасиеттерін жақсы білуіміз керек. Ондай теорияны біз жоғарыда статистикалық физика деп атадық. Бұл мәселе статистикалық физиканың өзінде де өте күрделі болып табылады. Өйткені осы уақытқа дейін реал жүйелердің молекулалары арасындағы әсерлесудің дәл математикалық түрін жазу күрделі мәселе.

Табиғатта бар-реал жүйелер үшін жазылатын күй теңдеулерін алудың жолдарына кейінірек статистикалық физикада арнайы тоқтап өтеміз. Термодинамикалық жүйелерді сипаттайтын ішкі параметрлердің бірі (мысалы, идеал газ үшін-қысым  $P$ ) осы жүйені сипаттайтын сыртқы параметрлер мен температура арқылы өрнектейтін күй теңдеуін термиялық күй теңдеуі деп атайды  $P = f(a_1, a_2, \dots, T)$ . Идеал газ үшін сыртқы параметрлер ролін Клапейрон теңдеуінде көлем  $V$  атқарады.

Ал, егер ішкі параметр ретінде жүйенің ішкі энергиясын  $U$  алып, оны барлық сыртқы параметрлер мен температура арқылы өрнектесек, онда мұндай теңдеуді калориялық теңдеу деп атайды:  $U = U(a_1, a_2, \dots, T)$ .

Қазіргі кезде реал газдар үшін термодинамикалық-эмприкалық жолмен табылған термиялық теңдеулер түрі өте көп. Осындай күй теңдеулерінің ең жалпы түрін стандарттық формада былай жазуға болады:

$$PV = RT \left( 1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right) \quad (2.1.2)$$

мұндағы  $A, B, C$ , т.б. шамаларды вириал коэффициенттері деп атайды. Олар термодинамикада температураға байланысты функция. Ал дәлірек айтсақ бұл коэффициенттер газ молекулаларының өзара әсерлесуін анықтайтын потенциалдар арқылы өрнектелуі тиіс.

Осындай термиялық және калориялық теңдеулер берілсе және сонымен қоса термодинамиканың алғашқы екі заңдары арқылы зерттеп отырған жүйенің барлық термодинамикалық қасиеттерін оңай анықтауға болады. Сонымен бірге термиялық күй теңдеуін ең қарапайым жүйе үшін

*жолымен теңдеуді табу үшін жүйенің ішкі атом-молекулалық қасиеттерін жақсы білуіміз керек. Ондай теорияны біз жоғарыда*

*статистикалық физика деп атадық. Бұл мәселе статистикалық физиканың өзінде де өте күрделі болып табылады. Өйткені осы уақытқа дейін реал жүйелердің молекулалары арасындағы әсерлесудің дәл математикалық түрін жазу күрделі мәселе.*

$f(P, V, T) = 0$  жаза отырып практикада жиі қолданылатын үш термиялық коэффициенттерді оңай табуға болады.

Олар: 1) термиялық ұлғаю коэффициенті

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.1.3)$$

2) изотермиялық сығылу коэффициенті

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.1.4)$$

3) термиялық серпімділік коэффициенті

$$\gamma = \frac{1}{P_0} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.1.5)$$

Бұл коэффициенттер өзара былайша байланысатынын көру қиын емес:

$$\alpha = P_0 \beta \gamma \quad (2.1.6)$$

## 2.2. Ішкі энергия және температура.

Өткен тарауда жүйенің толық энергиясының статистикалық физикадағы ролі аса үлкен екенін көрдік. Бүкіл статистикалық әдісте макрожүйенің микрожүйелерін оны сипаттайтын макропараметрлер бойынша үлестіру бұл ғылымның негізін құрайтын болса, ол берілген жүйе үшін аддитивті шама болатынына көз жеткіздік. Яғни жүйені, егер де бірнеше бөліктерге бөлетін болсақ, онда оның берілген микрожүйінің болу ықтималдығының тығыздығы  $\rho$  макрожүйе бөліктерінің ықтималдықтары тығыздықтарының көбейтіндісі арақылы өрнектеледі:  $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \rho_3 \dots$  олай болса  $\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 + \dots$  тығыздықтардың логарифмі аддитивті функциялар болады, ал  $\rho$  –ның әрқайсысы сол жүйелердің толық ішкі энергиясына ғана байланысты болатынын да көрдік:  $\ln \rho_1(E) = \ln \rho_1(E_1) + \ln \rho_2(E_2) + \dots$

Жүйелердің энергиялары да аддитивті функция. Міне сондықтан макрожүйенің микрожүйелерінің болу ықтималдығын үлестіру функциясы – Гиббстың конондық үлестіру функциясы тек сол жүйенің толық ішкі энергиясына ғана байланысты өзгертін функция болып табылатынын өткен тарауда дәлелдедік.

Ал термодинамикада энергияның іргелі ролі сақталады. Өйткені ғылымның бұл саласында біз жылу құбылыстары тәрізді құрамындағы бөлшек саны өте үлкен макрожүйелерде болатын толық бейберекетте жүретін басқа құбылыстарды да қарастыратын боламыз.

Мұндай құбылыстарда жүйенің бүтіндей біртұтас қозғалысының қажеті жоқ, оның толық энергиясы тек оның толық ішкі энергиясымен ғана сәйкестендіріледі. Толық ішкі энергия жүйенің берілген күйінің ғана

функциясы. Сондықтан оның мәні сол жүйені сипаттайтын макропараметрлермен анықталады. Мысалы, идеал газ үшін оның толық ішкі энергиясы газдың температурасы  $T$ , қысымы  $P$  және  $V$  көлемімен ғана анықталуы тиіс. Олай болса термодинамикадағы жүйенің толық ішкі энергиясы дегеніміз статистикалық физикадағы осы жүйенің толық энергиясының орташа мәні:  $U = \bar{E}$ . Ал берілген жүйенің толық энергиясының орташа мәні Гиббстің канондық үлестіруі бойынша анықталады.

Сондықтан термодинамика ғылымында статистикалық физикадағы тәрізді энергиясы аддитивті функция болатын жүйелерді ғана зерттейді. Мұндай жүйелердің толық энергиясы өзінің құрамына енетін бөліктерінің энергияларының қосындысына тең деп есептеледі. Бірақ бұл қағида жүйені аздап та болса идеал түрде деп есептеудің салдары. Шындығына келгенде үлкен жүйенің толық ішкі энергиясы оны құрайтын бөліктердің өзара әсерлесу энергиясын бірінші жуықтаудың өзінде ескермеуге болады. Осындай жуықтау шеңберінде практикалық есептеуде энергияны термодинамикалық аддитивті функция деп қарастыруға тиіспіз. Термодинамикада ішкі энергия ұғымының мәні өте зор. Өйткені ол энергияның сақталу заңымен байланысты. Термодинамикалық жүйенің толық ішкі энергиясының энергияның басқа түріне айналуы мен басқа жүйелерге берілуін зерттеу термодинамиканың негізгі мәселесі болып табылады.

Термодинамикалық жүйенің ішкі энергиясының мөлшерін анықтайтын негізгі макроскоптық параметр температура  $T$ –жылулық құбылыстар теориясында фундаментті роль атқарады. Оның статистикалық температурамен байланысын  $\Theta = kT$  көреміз.

Ал  $\Theta$ -болса жүйедегі бөлшектер санын энергиясы бойынша үлестіру функциясын толығымен анықтайтын шама. Оның мәні артқан сайын энергиясы көп бөлшектер саны да арта бастайды. Оның үстіне  $\Theta$  жүйе бөліктерінің арасындағы жылу алмасу бағытын анықтайды. Және екі бөліктің қандай жағдайда жылулық тепе- теңдікке келетінін көрсетіп отыратын шама. Сонымен бірге температура жылу алмасудың бағытын ғана анықтап қоймай, оның бір денеден екінші денеге қандай мөлшері берілетінін де көрсетеді. Ал, бір денеден екіншіге берілетін энергия мөлшерін жылу деп атайтын боламыз.

Енді, температуралары  $T_1$  және  $T_2$  екі дене берілсін. Екеуін жылулық контактқа келтіргенде тұтас жаңа дене өзіндегі тепе-теңдік үлестіруді сақтап қалу үшін біріккен екі дененің температуралары тең болуы керек:  $T_1 = T_2$ . Егер олай болмаса онда тұтас жаңа дене өзінің тепе-теңдік күйін сақтай алмайды, онда жылу алмасу құбылысы басталады. Ол жылу алмасу құбылысы тұтас жүйеде тепе-теңдік күй орнаған кезде ғана тоқтайды. Мұндай жылу алмасу құбылысы кезінде бір дененің температурасы азайып, екіншісінде жоғарылап екеуінің температуралары теңелгенше жүріп отырады. Әрине жылу температурасы жоғары денеден температурасы төмен денеге беріледі. Термодинамикадағы бұл заңдылықтың негізін

термодинамиканың 2- бастамасы құрайды. Оның негізгі мәнін біз келесі параграфтарда көреміз.

### 2.3. Термодинамиканың бірінші бастамасы

Термодинамиканың бірінші бастамасы энергияның сақталу және басқа түрге ауысу заңының жылулық процестерде қолдану түрі. Оның математикалық өрнегі XIX ғасырдың ортасында жылу мен физикалық жұмыстың эквиваленттігін тағайындау жолындағы тәжірибелер мен теориялық зерттеулердің нәтижесінде туған. Бұл заң бойынша жүйелердің ішкі энергиясы  $U$  оның берілген күйінің бір мәнді функциясы және ол тек сыртқы әсерлердің себебінен ғана өзгереді. Ішкі энергия жүйенің толық энергиясы, бірақ оған дененің бүтіндей қозғалысының кинетикалық энергиясымен потенциалды энергиясы енбейді. Ішкі энергияның өзгеруі тек мынадай екі себептен ғана болуы мүмкін:

1. Қарастырып отырған дененің өзі жұмыс жасауынан, не сыртқы күштер осы денеде жұмыс атқарудан.

2. Денені қыздырғышпен немесе суытқышпен контактқа келтіруден. Дененің осы контактта алатын немесе басқа денеге беретін жылуын алмасу жылуы  $\delta Q$  деп атайтын боламыз. Энергияның осылайша басқа түрге айналу процестерін термодинамиканың бірінші бастамасы сипаттайды. Бұл заңның бірнеше өзара эквивалентті айтылу түрлері бар. Оның ішінде «Энергия жоқ жерде тумайды, не ізсіз жоғалып кетпейді, тек ол бір түрден екінші түрге айналып, бір денеден екінші денеге беріліп отырады» деген түрі ең жалпы және негізгі түрі. Осы қағиданы жылулық процестерге қолдану дененің толық ішкі энергиясы – энергияның бір түрі екенін көрсетті. Тұйық жүйенің энергиясы тұрақты болуы тиіс, ол тек басқа денелермен әсерлескенде ғана өзгереді. Сондықтан энергияның басқа жаққа берілу жолдары- жылуалмасу мен жұмыс жасалу ғана, егер әрине жүйедегі бөлшек саны тұрақты күйінде қалса.

Термодинамиканың бірінші бастамасының математикалық түрін былайшы жазамыз:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2.3.1)$$

Бұл формула бойынша, жүйеге берілетін элементар жылу сол жүйенің ішкі энергиясын өзгертуге және оның шексіз аз жұмыс жасауына кетеді. Формуладағы элементар жылу оң шама, егер жүйе сырттан жылу алса, ал жылу берсе онда  $\delta Q$  теріс шама. Сол тәрізді  $\delta A > 0$ , егер қарастырып отырғын жүйеміз өзі жұмыс жасап жатса. Сөйтіп, энергияның берілген түрі жұмыс жасаудың арқасында басқа түрге айналып жатса, жылу алмасудың себебінен бір дененің ішкі энергиясы екінші дененің ішкі энергиясына ауысып жатады. Осы екі процесс энергияның ауысуын толық қамтамасыз етсе, онда (2.3.1) формуланың сол жағында энергияның толық өзгерісін көрсететін шама тұр. Оның екі нүктенің арасындағы шекті шамаға өзгерісін мына түрде жазамыз:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \quad (2.3.2)$$

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - A_{12}$$

Жүйе энергиясы оның екі шеткі күйімен бір мәнді түрде байланысқан, сондықтан оның осы екі күй арасындағы өзгерісі интегралдау жолына тәуелді емес, яғни ол өзгеріс энергияның екі шеткі мәндерінің айырымымен ғана анықталады. Математика тілімен айтқанда мұндай функциялардың элементар өзгерісі толық дифференциал болып табылады. Бұдан былай қарай жүйенің әр күйімен бір мәнді түрде байланысқан осындай функцияларды жүйенің термодинамикалық функциясы деп атайтын боламыз.

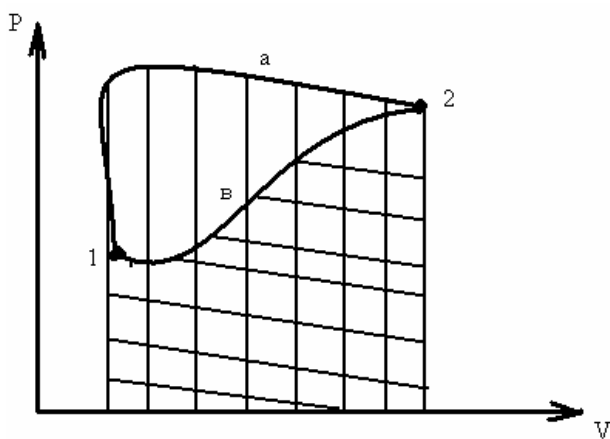
Керісінше  $Q_{12}$  мен  $A_{12}$  мәндері жүйе күйлерінің екі шеткі мәндері ғана арқылы есептелмей олар болып жатқан процестер сипатымен байланысты екенін көреміз, яғни  $\delta A$  мен  $\delta Q$  жүйе параметрлеріне тәуелді. Сондықтан олар функцияның толық дифференциалы бола алмайды. Сондықтан  $A$  мен  $Q$  элементар өзгерісін  $\delta$  арқылы өрнектеп отырмыз.

Ал егер (2.3.2.) формуланы дөңгелек немесе циклды процестерге пайдалансақ, бұл кезде жүйе өзінің бастапқы күйіне қайтып келсе, онда:

$$\Delta U = 0; A_{12} = Q_{12}$$

Дәл осы теңдіктерден бірінші бастаманың тағы бір мазмұнын беруге болады: бірінші текті мәңгі қозғалтқыш жасау мүмкін емес, яғни сырттан энергия алмай периодты түрде жұмыс жасайтын машина ешқашан өмірге келмейді.

Шындығында, егер  $Q_{12} = 0$  болса, онда  $A_{12} = 0$ , яғни машина жұмыс жасау үшін сырттан жылу алап отыру керек.



2.1-сурет

тек  $x$ -ке ғана емес, уақытқа да және  $x$  бойынша алынған туындыға да байланысты болуы мүмкін.

Ал газдың ұлғайуы не сығылу процестерінде жасалатын жұмыс түрі мынадай:

$$\delta A = P dV \quad (2.3.3)$$

Бұл жерде де элементар жұмыс толық дифференциал емес екенін көрсету үшін мына 2.1-суреттегідей жұмысты  $PV$  диаграммасында салып

Жүйенің жасайтын жұмысының бір мәнді функция емес екенін көрсетейік. Жұмыс ұғымы термодинамикаға механикадан келген. Бір өлшемді қозғалыс үшін әсер етуші күш берілсе, онда элементар жұмыс былайша анықталады:  $\delta A = f dx$

Механиканың өзінде элементар жұмыс өрнегі  $x$  координатқа тәуелді бір функцияның толық дифференциалы емес, өйткені күш



көрсеттік. Мысалы жүйе алғашқыда 1-нүктеде тұрып екінші нүктеге түрлі жол арқылы (а, в) өтсе, сонда жасалған толық жұмыс а мен в қисықтарың астындағы аудандар бойынша анықталады. Аудандар бірдей емес. Олай болса, жұмыс мөлшері 1- мен 2 – нүктенің арасындағы процесс жолына байланысты:

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Газ қысымы көлем арқылы бір мәнді түрде анықталмайды, ол газ күйінің функциясы, яғни қысым кемінде көлеммен бірге температурасына тәуелді функция. Сондықтан Р-ның мәні екі шеткі нүктенің арасында түрлі мән алуы мүмкін, ол процестің жол бойына өзгеруіне байланысты түрліше болады.

Жұмыстың түрлі изопроцестердегі есептелу жолын көрсейік.

Изотермиялық процесте:  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV$

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3.4)$$

Адиабаталық процесте:  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma$

$$A_S = P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad (2.3.5)$$

Изобаралық процесте  $P_1 = P_2 = P$

$$A_p = f \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) \quad (2.3.6)$$

Изохоралық процесте  $V_1 = V_2 = V$

$$A_v = 0 \quad (2.3.7)$$

Жүйенің кез келген сыртқы параметрінің бірі өзгеруінен туған энергия алмасудың барлық түрі физикалық жұмыс болып табылады. Жоғарыда келтірілген жұмыс түрі тек көлемнің өзгеруінен туған жұмыс - механикалық жұмыс болып табылады. Ал, кез келген сыртқы параметрдің шексіз аз өзгеруінен  $\lambda$  туған жұмысты мына түрде жазамыз:

$$\delta A = \Pi \delta \lambda \quad (2.3.8)$$

Мұндағы  $\Pi$  жалпылаған күш, ол  $\lambda$  мен түйіндес.  $\Pi$ - жалпыланған күш екенін жүйенің адиабатты жолмен  $\lambda$  күйден  $\lambda + d\lambda$  күйге өту процесінде туатынын көрсету қиын емес. Адиабатты процесс үшін

$$\delta A = \Pi d\lambda = -dU = - \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{ag} d\lambda$$

Бұл жерде  $\Pi = (\partial U / \partial \lambda)_{ад}$  - потенциалдың градиенті. Жалпыланған сыртқы параметрмен жалпыланған күшке мысал ретінде жұмыстың басқа түрін келтірейік.

Беттік керу күшінің жұмысы:

$$\delta A = -\sigma d \Sigma \quad (2.3.9)$$

Мұндағы  $\Sigma$ -сұйық бетінің ауданы,  $\sigma$ -беттік керу күшінің коэффициенті. Диэлектриктің электр өрісінде поляризациялану жұмысы (бірлік көлем үшін):

$$\delta A = -\vec{E} d \vec{D} \quad (2.3.10)$$

Формуладағы  $\vec{E}$ -электр өрісінің кернеулігі,  $\vec{D}$ -электр индукция векторы.

Бірнеше сыртқы параметрлердің қосыла өзгеруінен туған жұмыс

$$\delta A = \sum_i \Pi_i \delta \lambda_i \quad (2.3.11)$$

Жүйе сыртқы параметрлері өзгермей-ақ басқа жолмен сырттан энергияны алуы не беруі мүмкін. Мұндай энергия алмасу жылуалмасу немесе жылуөткізу деп аталады. Мұндай процестерде берілетін элементар энергия (жылу) мөлшерін  $\delta Q$  (2.3.11) тәрізді формула арқылы өрнектеуге болады.

$$\delta Q = c dT \quad (2.3.12)$$

Бұл жердегі  $c$ -жүйенің жылу сыйымдылығы деп аталады. Бірақ бұл формуланы барлық жағдайда қолдана беруге болмайды. Мысалы жүйе температурасы тұрақты күйінде (изотерма) жылуды беруі және алуы мүмкін. Мұндай процестер кезінде (2.3.12) формуланы қолдану дұрыс нәтиже бермейді  $\delta Q$ -ды өрнектейтін жалпы қатыс термодинамиканың екінші бастамасында беріледі.

$\delta Q$  әр процестің жүру қасиетіне байланысты болғандықтан жылу сыйымдылық  $c$ -да әр процесс үшін түрліше анықталады.  $c$ -ның сан мәні  $-\infty$  ден  $+\infty$  ге дейін өзгереді. Термодинамиканың 1-ші заңы негізінде жылу сыйымдылықтың әр процесітегі өрнегін табу қиын емес.

Қарапайым, яғни  $P$ ,  $T$ ,  $V$ - параметрлері бойынша сипатталатын жүйелер үшін:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \Pi d\lambda; \quad \text{және } U = U(\lambda, T) \\ \text{Сонда} \quad \delta Q &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_\lambda dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \Pi \right] d\lambda \\ c &= \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_\lambda + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \Pi \right] \frac{d\lambda}{dT} \\ \text{Бұдан} \quad c_\lambda &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_\lambda \quad (2.3.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_\Pi &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_\lambda + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \Pi \right] \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\Pi \\ c_\Pi - c_\lambda &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \Pi \right] \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\Pi \quad (2.3.14) \end{aligned}$$

Егер  $\Pi = p$  және  $\lambda = V$  болса, онда

$$c_p - c_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.3.15)$$

Жылу сиымдылықтың осы формулаларынан  $c_v$ -ны табу үшін тек калориялық күй теңдеуін білу жеткілікті, ал  $c_p$  немесе  $c_p - c_v$ -ны табу үшін заттардың калориялық-та, термиялық-та күй теңдеулерін білу қажет екенін көреміз.

Идеал газ үшін оның толық ішкі энергиясы тек температурасына ғана тәуелді, ал көлеміне ешбір байланысы жоқ екенін газ анықтамасының өзі көрсетеді. Мысалы, газды адиабатты түрде бос кеңістікке ұлғайтсақ  $\delta Q = 0$ , газ жұмыс та істемеген болар еді  $\delta A = 0$ . Олай болса  $dU = 0$ , өйткені газ температурасы бұл кезде өзгермейді  $dT = 0$ . Олай болса

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dt + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

Бұл теңдеуден мынада теңдік шығады:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2.3.16)$$

Сонда жоғарғы формулаларда идеал газ үшін

$$U = c_v T \quad (2.3.17)$$

Клапейрон-Менделеев теңдеуін пайдаланып және (2.3.15) бойынша Майер теңдеуін аламыз:

$$c_p - c_v = \frac{m}{\mu} R \quad (2.3.18)$$

$$R = 8.314 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

Ал, күрделі жүйелерді қарастырған кезде  $\Pi_i = \Pi_i(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, T)$ ;  $U(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, T)$ .

Сонда жүйенің жылу сиымдылығы мына түрде жазылады:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n} + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{\lambda_1, \lambda_2, \dots} + A_i \right] \frac{d\lambda_i}{dT}$$

Бұл теңдеуден  $C_{\lambda_1, \dots, \lambda_k}$ ,  $C_{\lambda_1, \dots, \lambda_k}$ ,  $C_{A_1, \dots, A_k}$  жылу сиымдылықтарды табу қиын емес.

Жылу сиымдылықтардан басқа термодинамикалық зерттеулерде денелердің жасырын жылуын табуда өте маңызды мәселе. Жасырын жылу деп - жүйенің температурасы тұрақты кезде оның бір сыртқы параметрін бірлік мөлшерде өзгеруге қажет жылу мөлшерін айтады. Бұл кезде басқа

сыртқы параметрлер де тұрақты болу керек:  $q = \left( \frac{\partial Q}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_1, \dots, \lambda_n}$  (2.3.19)

## 2.4. Негізгі термодинамикалық қарапайым процестер және олардың теңдеулері.

Барлық термодинамикалық жүйелерде негізінде үш түрлі процесс болуы мүмкін - изотермалық ( $T = \text{const}$ ) адиабатты ( $\delta Q = 0$ ) және политропты ( $C = \text{const}$ ). Күрделі жүйелерде басқа түрлі процестер жүруі де мүмкін. Ал ең қарапайым, сыртқы параметрі  $\lambda$ -ға тең жүйелерде тағы да  $\lambda = \text{const}$  және  $\Pi = \text{const}$  жағдайда жүретін басқа да процестер бар. Мысалы изохоралық ( $V = \text{const}$ ), изобаралық ( $P = \text{const}$ ). Осы 5 процестер термодинамикада басты роль атқарады. Оның ішінде адиабатты процесті политропты процестің  $C = 0$  кезінде жүретін түрі деп қарау керек

Қарапайым жүйелер үшін 3 параметрді  $V$ ,  $T$ ,  $P$  байланыстырылатын теңдеулерді осы процестердің теңдеулері деп атайды. Мысалы, изотермиялық процесс үшін, ол теңдеу жалпы түрде былайша жазылады:

$$f_{T=\text{const}}(P, V, T) = 0.$$

Идеал газ үшін бұл теңдеуді Клапейрон теңдеуінен шығарып дәлірек жазсақ, Бойль-Мариотта заңын аламыз.  $PV = \text{const}$ .

Изохора теңдеуі:  $P = aT$ ;  $a = R/V = \text{const}$

Изобара теңдеуі:  $V = a_1 T$ ;  $a_1 = R/P = \text{const}$

Адиабата мен политроп процестерінің теңдеулерін жазу үшін Клапейрон теңдеуінен басқа калориалық күй теңдеуінде пайдалану қажет.

Қарапайым жүйелер үшін бұл теңдеулерді де табайық. Политропты процестер үшін  $\delta Q = C dT$ ,  $C = \text{const}$  (адиабата үшін  $C = 0$ ) сонда термодинамиканың 1-заңы бойынша

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \Pi d\lambda \\ C dT &= C_\lambda dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \Pi \right] d\lambda \end{aligned}$$

(2.3.15) теңдеуін пайдаланып соңғы теңдеуді мына түрге келтіреміз

$$(C - C_\lambda) dT = \frac{C_\Pi - C_\lambda}{\left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\Pi} d\lambda \quad (2.4.1)$$

Ал, егер  $C \neq C_\lambda$  болғанда

$$dT + \frac{C_\Pi - C_\lambda}{C_\lambda - C} \left( \frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_\Pi d\lambda = 0 \quad (2.4.2)$$

Осы теңдеу политропты процестің дифференциалды теңдеуі ( $T$  мен  $\lambda$  айнымалылары бойынша).

Бұл теңдеуді  $\Pi$  мен  $\lambda$  айнымалылары бойынша жазсақ, онда мына күй теңдеуін еске алу керек:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial \Pi} \right)_{\lambda} d\Pi + \left( \frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{\Pi} d\lambda$$

Сонда (2.4.2) теңдеу мына түрге енеді

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \Pi} \right)_{\lambda} d\Pi + \frac{C_{\Pi} - C_{\lambda}}{C_{\lambda} - C} \left( \frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{\Pi} d\lambda = 0 \quad (2.4.3)$$

Бұдан адиабаталық процестің теңдеуін жазу қиын емес ( $C=0$ ):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \Pi} \right)_{\lambda} d\Pi + \gamma \left( \frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{\Pi} d\lambda = 0 \quad (2.4.4)$$

Мұндағы  $\gamma = C_{\Pi} / C_{\lambda}$

Ал, егер сыртқы параметр ретінде  $\lambda=V$ -ны алсақ оған түйіндес шама  $\Pi = P$  қысым болса, онда (2.4.3) мен (2.2.4) теңдеулері мына түрге енеді:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{v} dp + \frac{C_p - C}{C_v - C} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p} dV = 0 \quad (2.4.5)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{v} dp + \gamma \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p} dV = 0 \quad (2.4.6)$$

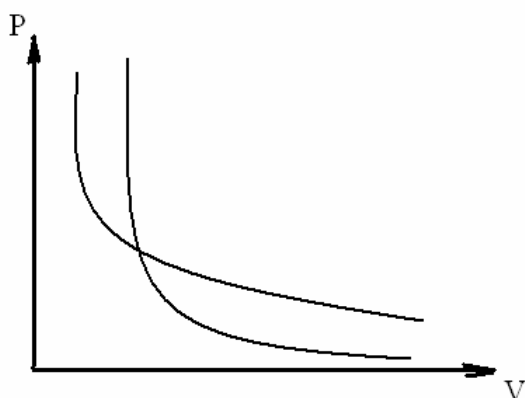
Идеал газ үшін  $C_p$  мен  $C_v$  тек температураға ғана тәуелді, ал біратомды газ үшін  $\gamma = 1,66$  тіпті температураға да тәуелділік жоғалады. Бірақ екі атомды және одан күрделі газдар үшін  $\gamma$ -ның температураға тәуелділігі қайта пайда болады.

(2.4.5.) пен (2.4.6) теңдеулерін интегралдау үшін термиялық күй теңдеуінде (одан  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{v}$ ,  $C \left( \frac{T}{\partial V} \right)_{p}$ -ны табамыз), калориялық теңдеуді де ( $C_p, C_v$ ) пайдалану керек. Сонда политропты процесс теңдеуі:

$$PV^n = const, n = \frac{C_p - C}{C_v - C} \quad (2.4.7)$$

Адиабаталық процесс теңдеуі (Пуассон теңдеуі):

$$PV^{\gamma} = const, \gamma = C_p / C_v \quad (2.4.8)$$



Осындай квазистатикалық теңдеулерді түрлі диаграммада график түрінде көркемдеуге болады. Кеңінен қолданылатын диаграммаларда  $P, V$  осьтерін таңдайды. Мысалы мына 2.2-суретте  $PV$ -диаграммада адиабатты және

изотермалық процестер қисығы берілген.  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -P/V$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ag} = -\gamma P/V$

адиабатада  $C=0$ . Изотермада  $C=\infty$ . Басқа политропты процестер үшін  $-\infty < C < \infty$ .

Термодинамиканың бірінші заңы жылусиымдылық пен серпінділік коэффициенттерінің арасындағы байланысты табуға мүмкіндік береді. Ол үшін ең

2.2-сурет алдымен мынадай ұғымдар енгізейік.

Денелердің жылудан изобаралық ұлғайу коэффициенті:  $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ .

Изотермалық сығылғыштық коэффициенті:  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ .

Оның кері шамасын  $\varepsilon_T = \frac{1}{\beta_T}$  изотермалық серпінділік модулі деп атайды.

Ал осы серпінділікті адиабатты жолмен яғни энтропия тұрақты жағдайда жазса, онда оны серпінділіктің адиабаты модулі деп те атайды.

$$\varepsilon_s = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s$$

Сонымен бірге қысымның көлем тұрақты болғандағы термиялық өзгеру коэффициентін енгізейік:  $K_v = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$

Міне осылардың арасындағы және олардың жылусиымдылықпен байланысын табу қиын емес.

Изохоралық процесс үшін:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \quad \alpha_p = \beta_T K_v \cdot P \quad (2.4.9)$$

Адиабатаның теңдеуі (2.4.9)-дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P / \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$$

Изотермалық процестің теңдеуі:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Екі теңдеуді біріктіруден :

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_T} \quad (2.4.10)$$

Яғни, серпімділіктің изотермалық және адиабаттық модульдерінің қатынасы жылусиымдылықтар қатынасына тең. Ал  $\gamma > 1$  болғандықтан  $\varepsilon_s > \varepsilon_T$ .  $\varepsilon_s$  пен  $\varepsilon_T$ -ны өлшей отырып экспериментте  $\gamma$  табады. Кез-келген қарапайым жүйе үшін

$$\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_T} = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.4.11)$$

## 2.5. Термодинамиканың екінші бастамасы.

Термодинамиканың бірінші бастамасы энергияның сақталу және басқа түрге айналу заңы болса, екінші бастамасы энтропия туралы заң болып есептеледі.

Тарихи екінші бастама жылу машиналарының жұмысын зерттеумен байланысты ашылған заңдылық. Оны тағайындаушылар Саади Карно, Клаузиус және В.Томсон тәжірибе қорытындыларын талқылай отырып, жылудың жұмысқа, жұмыстың жылуға айналу заңдылықтарын термодинамиканың екінші бастамасы ретінде тұжырымдады. Көптеген тәжірибелер жылудың жұмысқа айналу процесі күрделі құбылыс екенін көрсетті. Бұл процесте жұмыс жасаушы дене қыздырушыдан белгілі мөлшерде тек жылу алып қана жұмыс жасай бермейді, сонымен бірге ол алған жылудың бір мөлшерін сыртқа, басқа денеге – суытқышқа беруге міндетті. Онсыз машина жұмыс жасай алмайды.

Сондықтан жылу машиналарын, реактивті қозғалтқыштар т. б қондырғылар жасағанда бұл заңдылықты есте сақтап отыру керек. Заңдылыққа сүйеніп машинада болатын физикалық құбылыстарды мұқият талқылау қажет. Сөйтіп, бұл заң бойынша бірде-бір машина қыздырғыштан алған жылуын толығымен жұмысқа айналдыра алмайды. Ол жылудың бір бөлігін суытқышқа беріп отыруы тиіс. Басқа сөзбен айтқанда 2-текті мәңгілік қозғалтқыш жасау мүмкін емес. Бір денені тек суытудың ғана арқасында

басқа денелерде еш өзгеріссіз жұмыс істейтін құрылымды 2-текті мәңгілік қозғалтқыш деп атаймыз. Бірақ мұндай құрылым жасау мүмкін емес.

Термодинамиканың 2-бастамасы барлық процестерді екі класқа бөледі - қайтымды және қайтымсыз. Қайтымды процесс деп - тепе-теңдік күйдегі жүйе өзінің алғашқы күйінен соңғы күйге өткенде параметрлері өзгеріп, процесс кері бағытта өте бастағанда жүйе өзінің барлық күйі арқылы өтіп қоршаған денелерде ешбір өзгеріс тудырмай бастапқы күйіне келуін айтады. Ал егер процесс өзінің соңғы күйінен бастапқы күйге қайтқанда бұрынғы күйлердің бәрінен өте алмай, қоршаған ортаға өзгерістер тудырып жатса, ондай процессті – қайтымсыз деп атаймыз.

Процестердің қайтымсыздығының өлшемі ретінде жүйенің күйін бірмәнді түрде сипаттайтын термодинамикалық функция – энтропия алынады. Оның бір мәнділігі қайтымсыз процестің статикалық емес екендігінің айғағы.

Термодинамикада энтропия ұғымын былайша енгізеді. Жоғарыда жылу мөлшерін  $Q$  жүйенің бір мәнді функциясы емес, сондықтан оның шексіз аз элементар бөлігі толық дифференциал  $\delta Q$  бола алмайтынын айтқанбыз. Енді осы шаманың жылу алып жатқан немесе беріп жатқан жүйені сипаттайтын, оның бір мәнді функциясы түрінде жаза алсақ онда термодинамика үшін өте қолайлы болар еді. Сол үшін шексіз аз өзгеріс аралығында өтіп жатқан изотермалық процесте денеге берілген жылу мөлшерін жылу беруші дененің температурасына бөлінген шаманы  $\delta Q/T$  алайық. Ал осы қатынастың шекті аралықтағы мәнін табу үшін сол аралықтағы интегралдың мәнін табуымыз

керек:  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ . Осы қатынастың қайтымды дөңгелек (циклды) процестегі мәні нөлге тең болуы керек.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \quad (2.5.1)$$

Өйткені дене өзінің бастапқы күйіне қайтып келді. Егер процесс қайтымды болса, онда дене күйінде де, қоршаған ортада ешбір өзгеріс болмауы керек. Егер мұндай теңдік орындалса онда интеграл астындағы функцияның элементар өзгерісі дене күйінің бір мәнді функциясының толық дифференциалы болып табылады. Яғни  $S$  функцияның толық

дифференциалы болады: 
$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{қайтымды}} \quad (2.5.2)$$

Мұндай теңдіктегі функция  $S$  жүйе күйінің бір мәнді функциясы болып табылады. Осы функцияны дененің энтропиясы деп атайды.

Дене жылу қабылдаса  $\delta Q$ -дың таңбасы оң, ол жұмыс жасаушы дене жылуды басқа денеге беріп жатса  $\delta Q$ -дың таңбасы теріс екенін білеміз. Ал  $dS$  пен  $\delta Q$ -дың таңбалары бірдей екенін (2.5.2.) теңдігінен көріп отырмыз. Олай болса энтропияның өзгерісінің бағыты бойынша жылу алмасу қай бағытта болып жатқанын білеміз. Дене жылу қабылдап жатса ( $\delta Q > 0$ )



энтропиясы жоғарылайды. ( $dS > 0$ ), ал жылу беріп жатса ( $\delta Q < 0$ ) энтропиясы төмендейді ( $dS < 0$ ).

Сөйтіп, (2.5.2) теңдігі тепе-теңдік күйдегі жүйені сипаттайтын күйдің бірмәнді функциясы бар екенін көрсетеді және оны біз жүйе күйінің энтропиясы  $S$  деп атадық. Ал екінші текті мәңгілік қозғалтқыштың болмауы кез келген квазистатикалық дөңгелек процестер үшін:

$$\int \delta Q/T = \int dS = 0 \quad (2.5.3)$$

екенін көрсетеді. Бұл теңдікті де  $S$  функциясының бірмәнді болатынының дәлелі деп тану керек. Дәл осы қағида термодинамиканың 2-бастамасының квазистатикалық процестер үшін негізгі тұжырымдамасы. Бұдан былай жылудың шексіз аз элементар бөлігін мына түрде жазатын боламыз:

$$\delta Q = TdS \quad (2.5.4)$$

Бұл жердегі абсолют температура  $T$  жылуалмасудың интенсивтігін көрсететін параметр, яғни термиялық жалпыланған күш.

Термодинамиканың бірінші және екінші бастамаларын біріктіріп квазистатикалық процестерге арналған термодинамиканың тепе-теңдік процестер үшін негізгі теңдеуін аламыз:

$$TdS = dU + \sum_i \lambda_i d\lambda_i \quad (2.5.5)$$

Негізгі теңдеу жүйедегі квазистатикалық процестердің энтропиясының өзгерісін табуға өте қолайлы өрнек:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + \sum_i \lambda_i d\lambda_i}{T} \quad (2.5.6)$$

Соңғы теңдіктен энтропияның абсолют мәнін табу мүмкін емес, тек оның жүйе күйінің өзгерістерінің энтропия айырымын ғана табуға болатынын көреміз. Ол үшін бізге жүйе күйінің колориялық және термиялық теңдеулерін білуіміз керек: ( $U = U(T, \lambda_1, \lambda_2, \dots), \Pi_i = \Pi_i(T, \lambda_1, \lambda_2, \dots)$ ).

Айтылғандарды идеал газ үшін қолдансақ:  $PV = RT$  және  $U = C_v T + U_0$  (бір атомды газ үшін)

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{1}{T} (C_v dT + PdV) = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{немесе}$$

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0$$

Бұл теңдік  $S$ -функциясының аддитивті функция екенін көрсетеді. Мысалы, құрамында  $N$  бөлшегі бар жүйе үшін теңдіктің оң жағын  $N$ -ге көбейткеніміз жеткілікті. Осыдан **Гиббстің** мынадай **теоремасын** дәлелдеу қиын емес: Идеал газдар қоспасының энтропиясы әр газдың энтропияларының қосындысына тең. Бірақ бұл теорема бір газдың екі бөлігін қосқанда орындалмайтынын есте ұстау керек.

Жалпы алғанда энтропия ұғымы термодинамикада оңай өрнек емес. Бірақ оны есептеп табуға болады, ал тікелей тәжірибеде өлшеуге болмайды. Оның шын мәні стационарлы емес процестерде анығырақ көрінеді. Энтропия

өзгерісін тұйық жүйедегі процестердің қайтымсыздығының бағытын сипаттайтын шама деп түсіну керек.

Сөйтіп квазистационар процестердің термодинамикасын өрнектейтін энтропия ұғымы жүйенің бірімәнді функциясы екенін көрдік. Енді екінші бастаманы стационар емес, қайтымсыз процестерге қолданып көрейік.

Кез келген бір жүйенің өзара жақын екі күйін қарастырайық. 1-күйден 2-күйге стационарлы емес жағдайда өткенде жүйеге термостаттан  $\delta Q_{\text{ст.емес}}$  жылу ауысты дейік. Осы ауысу квазистатикалық жағдайда жүрсе, сондағы жұмсалған жылу  $\delta Q$  болсын. Сонда  $\delta Q > \delta Q_{\text{ст.емес}}$ . Өйткені қайтымсыз процесте жұмсалған жылудың бір бөлігі термостатқа беріледі. Ол термодинамиканың екінші заңына сәйкес келеді. Ал  $\delta Q = TdS$ : Олай болса:

$$dS > \delta Q_{\text{ст.емес}} / T \quad (2.5.7)$$

Ал статикалық емес ауысу адиабатты түрде болса :

$$\delta Q_{\text{ст.емес}} = 0, \text{ онда } dS > 0 \quad (2.5.7)$$

Сөйтіп, тұйық жүйе үшін статикалық емес процестерде жүйе энтропиясы өсіп отырады. Бұл қағиданы термодинамиканың екінші бастамасын статикалық емес процестерді өрнектеуі деп түсінуге болады.

Міне осы мағынада энтропияны тұйық жүйедегі процестердің қайтымсыздығының өлшемі ретінде түсіну керек. Табиғаттағы процестердің бәрі статикалық болмайтындығынан ол жүйелердің энтропиясы әр уақытта артып отырады  $dS > 0$ . Тұйық жүйелердегі табиғи процестердің бәрі энтропияның арту бағытында ғана өтуі тиіс. Дөңгелек процестер үшін (2.5.8) теңсіздіктерінен мына теңсіздікті аламыз:

$$\int \delta Q / T < 0 \quad (2.5.9)$$

Мұны Клаузиус теңсіздігі деп атайды, ол статикалық емес процестер үшін екінші бастаманы өрнектейді .

Міне осы жағдайда термодинамиканың негізгі теңдеуін жалпы түрде былай жазуға тиіспіз:

$$TdS \geq dU + \sum \bigcap_i d\lambda_i \quad (2.5.10)$$

Термодинамика заңдылықтарын түрлі процестерге қолдану осы негізгі теңдік-теңсіздікті пайдалануға негізделген. Бұл жерде теңдік тепе-теңдік жүйелер үшін орындалса, теңсіздік- барлық қайтымсыз процестердің жүру бағытын және мүмкіндіктерін сипаттайды.

## 2.6. Термиялық және колориялық күй теңдеулерінің өзара байланысы.

Берілген жүйенің термодинамикалық қасиеттерін есептеп табу үшін термодинамика заңдылықтарымен жүйені сипаттайтын колориялық және термиялық күй теңдеулерін және олардың өзара байланысын білу қажет. Дәл айтқанда ол теңдеулерді эксперимент жолымен немесе статистикалық физика негізінде алуға болады. Ал термодинамиканың екінші бастамасы осы теңдеулердің арасындағы дифференциалды байланыстарды тағайындайды.

Ол байланыс көп мәселелерді шешуде жүйе күйінің колориялық теңдеуінің қажеті жоқ екенін көрсетеді.

Осы байланыстарды табу үшін энтропия дифференциалын мына түрде жазайық:

$$dS = \frac{dU + \sum A_i d\lambda_i}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\lambda_i} dT + \sum \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_k} + A_i \right] d\lambda_i \right\} =$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\lambda_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_k} d\lambda_i.$$

Олай болса,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\lambda_i} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\lambda_i}; \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_k} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_k} + \Pi_i \right]$$

( $i=1,2,\dots,n$ ). Бұл теңдіктердің біріншісінің екі жағынан  $\lambda_i$  бойынша, ал екіншісінің екі жағынан да  $T$  бойынша туынды алсақ, ол теңдіктер өзара тең өрнек болады. Одан біз термиялық және колориялық теңдеулерді байланыстыратын дифференциалды теңдеу табамыз:

$$T \left( \frac{\partial \Pi_i}{\partial T} \right)_{\lambda_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_T + \Pi_i \quad (2.6.1)$$

Мұны энтропия дифференциалына апарып қойып мына теңдікті аламыз:

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\lambda_i} dT + T \sum \left( \frac{\partial \Pi_i}{\partial T} \right)_{\lambda_i} d\lambda_i \right\} \quad (2.6.2)$$

Бұдан энтропияны есептеп табу үшін калориялық теңдеуді толығымен білудің қажеті жоқ, тек жүйенің ішкі энергиясының тек температураға ғана тәуелділігін білсек жеткілікті. Сонымен бірге (2.6.1) теңдеуі осы  $U(T)$  байланысын біле отырып термиялық күй теңдеуінен калориялық теңдеуді алуға мүмкіндік береді.

Қарапайым жүйелер үшін жалпыланған күй ретінде қысымды,  $\Pi = P$ , жалпыланған парметр ретінде көлемді алатын болсақ,  $\lambda = V$ , онда (2.6.1) теңдеуі мына түрге енеді

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \quad (2.6.3)$$

Осы теңдеуді, мысалы, Ван-дер-Ваальс газына қолданып көрейік. Оның термиялық күй теңдеуі:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \text{-ны пайдаланып} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (2.6.3) \text{ теңдеуден}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \text{ табамыз.}$$

$$\text{Сонда } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$U = \int C_V dT - \frac{a}{V} + U_0 \quad (2.6.4)$$

Молекулалық көзқарас бойынша мұндағы бірінші мүше газ молекулаларының кинетикалық энергиясын берсе, екіншісі-молекулалардың өзара әсерлесуінің Ван-дер-Ваальстік тартылыс күшіне сәйкес келетін потенциалды энергиясын көрсетеді.

## 2.7. Жылулық қозғалтқыштардың пайдалы әсер коэффициенті. Карно циклі.

Термодинамиканың екінші бастамасы жылу машиналарының жұмысын зерттеу жолында тағайындалғаны белгілі. 1824-жылы француз ғалымы С.Карно жылу машиналарының пайдалы әсер коэффициенттерін жоғарылату мақсатында екі теорема дәлелдеген. Олар термодинамиканың екінші бастамасымен эквивалентті тұжырым болып табылады.

Екінші бастаманы пайдаланып осы теоремаларды дәлелдейік.

Жылулық қозғалтқыштардың пайдалы әсер коэффициенті  $\eta$  деп машинаның жұмыс істеуінің бір циклында жасаған жұмысының  $A$  оның осы циклда алған жылу мөлшеріне  $Q$  қатынасын айтады

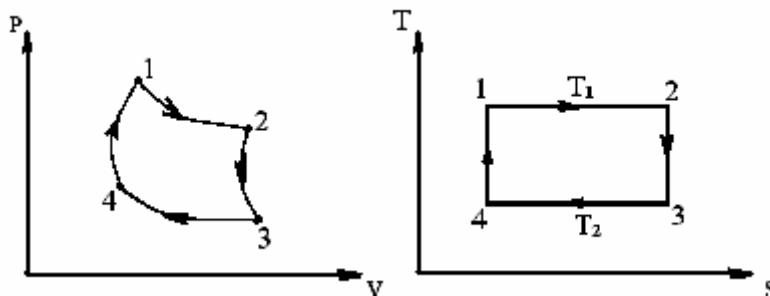
$$\eta = A/Q \quad (2.7.1)$$

Бірінші бастама бойынша  $A = Q_1 - Q_2$ .

Мұндағы  $Q_2$ -бір циклдағы жұмыс жасаушы дененің сыртқа беретін жылу мөлшері. Сондықтан

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 \quad (2.7.2)$$

Екі изотермалық және екі адиабаттық процестерден тұратын Карно циклының пайдалы әсер коэффициенттерін (ПӘК) табайық. Циклдың  $PV$  диаграммасындағы схемасы 2.4-суретте берілген. Ал 2.5-суретте осы циклдің  $TS$ -диаграммасындағы схемасы берілген. 1-2 аралығындағы изотерма кезінде дене  $Q$  жылуды қыздырғыштан алса, 3-4 аралығындағы изотермада  $Q_1$  жылуды суытқышқа береді.



2. 4-сурет

2.5-сурет

Екінші бастама бойынша мұндай квазистатикалық дөңгелек процесте Клаузиус теңдігі түрінде берілген цикл үшін мынаны жазамыз:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \text{ Яғни } \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q_2}{T_2}; \quad \Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$$

Бұдан

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1};$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.7.3)$$

Сөйтіп, Карно циклы үшін оның ПӘК-і жұмыс жасаушы заттың табиғатына байланысы жоқ, тек қыздырғыш пен суытқыштың температуралары арқылы анықталады (Карноның 1-теоремасы)

Карно циклының ПӘК-іне  $T_1$  мен  $T_2$  температуралардың әртүрлі әсері бар. Оны мынадан көреміз:

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1}, \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_2}; \text{ бұдан } \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right| < \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right|$$

Өйткені  $T_1 > T_2$ . Сөйтіп Карно циклының ПӘК-інің өзгеруіне қыздырғыш температурасының өзгеруі суытқыш температурасының өзгеруінен әлсіз әсер етеді.

Карноның бұл теоремасы жылу машиналарының ПӘК-ін көтеруде, жалпы жылу техникасының дамуында басты рөл атқарды. Алғашқы жылу машиналары осы цикл бойынша жұмыс жасағанымен қазіргі машиналардың жұмысы Карно циклынан басқа циклдар бойынша жұмыс атқарады. Карно циклының ПӘК-і ең жоғарғы цикл.

Бірдей қыздырғыштан жылу алатын қайтымсыз машинаның ПӘК-і, қайтымды машинаның ПӘК-інен аз (Карноның 2-теоремасы)

$$\eta_{\text{қайтымсыз}} < \eta \quad (2.6.4)$$

Қолданылуы жағынан жылу машиналары 3 топқа бөлінеді: жылу қозғалтқыштары, жылу насостары (қыздырғыш машиналар) және суытқыш машиналар. Егер жылу қозғалтқыштары жылуды жұмысқа айналдырса, жылу насостары ортадан алған жылуын температурасы жоғары қыздыратын денеге беріп отырады, ал суытқыш машиналар суытатын денеден алған жылуын қоршаған ортаға беріп отыратыны белгілі. Сөйтіп, машина жұмысында дөңгелек процестер, жылу қозғалтқышында тура дөңгелек

процестер, жылу насоспен суытқыш машиналарда кері дөңгелек процестер жасалып жатады.

Термодинамиканың екінші бастамасы табиғи процестердің жүру бағытын анықтап береді. Мысалы жылудың өз бетінше ауысу бағытын көрейік. Ол үшін температуралары  $T_1$  тен  $T_2$  екі денені жылулық жанастырайық. Тепе-теңдікке келгенде температуралары теңеседі. Осы кезде температурасы  $T_1$  денеден температурасы  $T_2$  денеге  $\Delta Q$  жылу мөлшері ауыссын  $\delta Q > 0$ . Екінші бастама бойынша энтропия жоғарлауы тиіс:

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

Бұдан  $T_1 > T_2$  болу керек, яғни жылу өз бетімен температурасы жоғары денеден температурасы төмен денеге өтеді. Жылудың осылайша бір бағытта өту заңдылығы табиғаттың объективті заңы.

## 2.7. Екінші бастаманың қолдану шектері

Термодинамиканың екінші бастамасы жылулық қозғалыс негізінде болатын құбылыстардың заңдылықтарын өрнектейтін негізгі тұжырым. Ол энергияның денелер арасында алмасуының бір түрі, жылулық қозғалыстардың сыртқы параметрлерге байланысты макроскоптық заңдылықтарын анықтап берді.

Бірақ қарастыратын жүйеміздің өлшемі молекула, атомдардың өлшеміне дейін төмендегенде жүйені сипаттайтын макропараметрлер өздерінің мағыналарын (энергия, температура т.б) жоя бастайды. Бұл екінші бастаманың микроскоптық жүйелерге қолдану мүмкін емес екенін көрсетеді. Сөйтіп термодинамиканың ең төменгі қолдану шекарасы анықталады, бұл феноменологиялық ғылымды микродүниеге қолдануға болмайды деген сөз.

Осы тәрізді термодинамиканың екінші бастамасын қолданудың жоғарғы шекарасында тағайындауға болады. Термодинамика заңдылықтары табиғаттағы шекті өлшемдері бар заттармен жасалған тәжірибелер қорытындысы бойынша тағайындалған.

XIX-ғасырдың аяғында XX-ғасырдың басында көптеген ғалымдар, әсіресе сол кездегі физика ғылымының ең көрнекті және абыройлы неміс ғалымы Клаузиус осы өлшемдері шекті заттар үшін табылған заңдылықтарды шексіз үлкен дүниеге қолданып, кейбір ғылым дамуына қайшы келетін қорытындылар жасады. Егер шексіз дүние өзінің даму жолында тепе-теңсіздік күйінен түбінде тепе-теңдік күйіне қарай ұмтылудың арқасында бүкіл әлем белгілі бір уақытта барлық физикалық дамуы тоқтап, тіпті жойылып кетуі мүмкін деген тұжырымға келген. Мұндай "қорытындыға" келетін ешбір негіз жоқ екенін сол кездегі прогресстік жолдағы ғалымдар айтқан. Шындығында, өлшемі шекті

жүйелердің қасиеттерінен туған заңдылықтарды, шексіз әлемнің дамуына ешбір сапалық өзгеріс жасамай-ақ, шекті дүниеден шексіз дүниеге өткен кезде мүмкін болатын үлкен ерекшеліктерді есепке алмай-ақ, қолдана салу, әрине, үлкен қателіктерге алып келетінін ескеру қажет еді. Әрине, тепе-теңдіктегі жүйелерге қолданған термодинамика заңдылықтарын бүкіл әлемге қолданса, онда әлем термодинамикалық тепе-теңдік күйге келіп, барлық процестер тоқтап, интенсивті факторлардың бәрі теңеліп әлем өмірі толық "тоқтауы" мүмкін деген қорытындыға келу оп-оңай. Термодинамика заңы бойынша энтропия ешқашан толық жойылуы мүмкін емес, қайта жасау процестері жүріп отыруы керек екендігін естен шығармау керек.

Бұл мәселелерді прогрессивті бағытта дамытуда үлкен роль атқарған немістің ұлы ғалымы Л. Больцман және оның оқушылары. Больцман бүкіл әлемде глобальды түрде бірден тепе-теңдік келе алмайтынымен бірге, ондай күйлерде аса үлкен флуктуациялар болып тұратынын тепе-теңдіктің, термодинамиканың өзі көрсететінін еске алды. Әлемнің бір жерінде бір құрылымдар жойылып жатса, басқа жерінде жаңа галактикалық құрылымдар туып жататынын қазіргі кездегі астрономиялық болжаулар көрсетіп отыр.

Сонымен бірге осы заманғы кинетикалық теориялар аса үлкен жүйелерде еш уақытта толық тепе-теңдік тұмайтынын көрсетіп отыр. Өйткені статистикалық физикада термодинамиканың екінші бастамасының нағыз статистикалық табиғаты бар екенін дәлелдеді. Шексіз әлемде ең ықтимал күй ешуақытта жасалмайтынын кинетикалық теория көрсетеді. Өйткені шекті дүниеден шексіз дүниеге өткенде ондай жүйелер табиғаты сапалы түрде күрт өзгеріп эволюциялық дамудың басқа түрлеріне ауысып отыруы мүмкін.

### **III-тарау.**

#### **Термодинамикалық функциялар және олардың түрлі процестерде қолданылуы.**

Жылу құбылыстарын сипаттаудың термодинамикада екі жолы бар. Оның бірінші жолы термодинамиканың үш бастамасына негізделген болса, екінші жолы термодинамикалық функциялар арқылы өрнектеледі. Тәжірибеде өлшенетін жүйенің термодинамикалық макропараметрлерін осы функциялар көмегімен есептеп табуға да болады. Термодинамиканың бірінші әдістері жөнінде өткен тарауда жалпы мәлімет бердік. Ендігі жерде осы термодинамикалық функцияларға негізделген екінші әдісті пайдаланып кез келген жүйелердің қасиеттері жөнінде жалпы қорытындылар жасауға болатынын және термодинамикалық сипаттамалар арасындағы жалпы байланыстар туралы сөз болады. Тағайындалатын термодинамика шамалары арасындағы қатыстар денелер қасиеттерін, процестер мен құбылыстарды анықтайтын жеке заңдылыққа айналады.

Тәжірибеде өлшенетін өзара байланысы жоқ параметрлерді анық таңдап алғаннан кейін, оларға тәуелді жүйе күйінің бір мәнді функциялары зерттеп отырған жүйемізді сипаттауға өте қолайлы құрал болатынын көреміз.

Осындай термодинамикалық функцияларды - термодинамикалық потенциалдар деп те атайды. Мұндай сипаттама функциялары төмендегі шарттарды қанағаттануы қажет.

- 1) Олар аддитивті және күйдің бір мәнді функциясы болуы керек.
- 2) Олардың бірінші, екінші-... туындыларының белгілі физикалық мағынасы болуы шарт.
- 3) Термодинамикалық потенциалдың азаю мөлшері, белгілі шарт бойынша жүйенің жасаған жұмысы арқылы анықталуы тиіс.
- 4) Белгілі бір жағдайда термодинамикалық функция тепе-теңдік күйде экстремальді мән алуы керек.

Практикада осы шарттарды қанағаттандыратын бес сипаттаушы функцияларды пайдаланады. Олардың ішінде дененің ішкі энергиясы  $U$  және энтропиясы  $S$  бар екенін біз білеміз. Олардың басқа жылулық функция немесе энтальпия

$$H=U+PV \quad (3.1.1)$$

бос энергия  $F=U-ST$ .

Гиббстің термодинамикалық потенциалы  $G=U-ST+PV$ .

Осы соңғы үш термодинамикалық потенциалдардың бір мәнділігі және аддитивтілігі энергия мен энтропияның бір мәнділігінен туындайды.

Бос энергиямен Гиббстің термодинамикалық потенциалының қасиеттерін және жүйе параметрлерімен байланысын дәлірек қарастырайық.

### 3.1. Бос энергия.

Егер өзара байланысы жоқ үш параметр  $T, V, \lambda$ -ны негізге алсақ, сипаттаушы функция ретінде бос энергияны алуымыз керек.  $F(T, V, \lambda)$ . Бұл жерде  $\lambda$ -жүйені сипаттайтын көлем мен басқада сыртқы параметрлер (бет ауданы, электр индукциясы т.с.с). Сонда  $F$ -тың толық дифференциалы:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \lambda} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda \quad (3.1.2)$$

Екінші жағынан толық дифференциалды өзінің (3.1.1) анықтамасынан алсақ:

$$dF = d\vartheta - SdT - TdS,$$

ал,  $d\vartheta = TdS - PdV - \Lambda d\lambda$



$$\text{Олай болса} \quad dF = -SdT - PdV - \Lambda d\lambda \quad (3.1.3)$$

(3.1.2) мен (3.1.3)-ті салыстырудан бірінші туындылар мәндерін аламыз:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v,\lambda}; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda}; \quad \Lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V}$$

(3.1.4)

Екінші ретті туындыны есептейміз:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{v,\lambda} = -\frac{C_v}{T}; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\beta_T V} \quad (3.1.5)$$

Бұл жердегі  $\beta$ -изотермалық сығылғыштық коэффициенті:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$$

Ал, (3.1.4) теңдіктердің біріншісінен көлем бойынша, екіншісінен температура бойынша туынды алсақ, онда теңдіктердің оң жақтары өзара тең болуынан, мына термодинамикада және статистикалық физикада үлкен роль атқаратын теңдікті табамыз:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v,\lambda} \quad (3.1.6)$$

Мұндай тепе-теңдіктер жүйелердің бәріне тән кейбір заңдылықтарды өрнектейді.

Изотермалық процестер үшін  $dT=0$ , сонда

$$dF = -PdV - \Lambda d\lambda = -\delta A,$$

яғни бос энергияның азаюы жүйенің жасаған жұмысына тең. Ал, изотерма – изохоралық процестерде  $dT=0$ ,  $dV=0$ , онда  $dF = -\delta A_{(\lambda)}$ , яғни жүйенің бос энергиясының азаюы оның механикалық емес жұмыс жасауының себебінен екенін көреміз.

Қайтымсыз процестер үшін:

$$dU \leq TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

$$dF \leq -SdT - PdV - \Lambda d\lambda$$

Бос энергияның өте бір айрықша қасиеттерін атап өтейік. Егер барлық процестерде жүйенің бастапқы және соңғы күйлері тепе-теңдікте болса, сонда бос энергия осы күйлерге өзінің белгілі бір мәнін алады, сол мәндердің айрымы жүйенің изотермалық ауысуындағы жасайтын жұмысына тең.

$$F_2 - F_1 = -A_{\text{кайт}}$$

Ал, кез келген изотермалық процесте  $F_2 - F_1 \leq -A$ .

Олай болса, бос энергияның азаюын жүйе өзінің максималды изотермалық жұмысын жасап жатыр деп түсіну керек.

Ал, егер жүйеге температураны, көлемді және басқа сыртқы параметрлерді де тұрақты ұстап тұрсақ, онда  $dF \leq 0$ , яғни бұл жағдайда бос энергия тұрақты күйінде қалады немесе азая бастайды. Сөйтіп жүйе өзінің айрықша бір тепе-теңдік күйіне келіп бос энергия минималды мәніне келеді.

Бұл жағдайдың бәрінде бос энергияны химиялық реакцияларды зерттеуде электрохимиялық құбылыстарды, фазалық ауыстыруларды қарастыруға қолданған қолайлы. Бос энергия өзінің экстремалды мәніне жеткенде, жоғарыда айтылған процестер өзінің жүруін тоқтата қояды. Осы мәселелерді зерудің математикалық жолдары көптеген практикалық құбылыстардың заңдылықтарын тағайындауда үлкен роль атқарады.

### 3.2. Басқа термодинамикалық потенциалдар қасиеттері

Егерде физика–химиялық процестерде өзара баланысы жоқ айнымалылар ретінде температураны, қысымды, тағы да басқа сыртқы параметрді алсақ  $T, P, \lambda$ , онда мұндай құбылыстарға Гиббстің потенциалын пайдаланған жөн. Оның толық дифференциалын былай жазамыз:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \lambda} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \lambda} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T, P} d\lambda$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Термодинамиканың негізгі теңдеуін пайдаланып

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

Гиббс потенциалының толық дифференциалын былайша жазамыз:

$$dG = -SdT + VdP - \Lambda d\lambda.$$

Бұдан бірінші туындылардың физикалық мәндері табылады:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \lambda}, V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \lambda}; \Lambda = - \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T, P} \quad (3.2.1)$$

Ал, екінші туындылардың мәндері:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_P}{T}; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = - \beta_T V \quad (3.2.2)$$

Осылайша мынадай тепе-теңдік табамыз:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \lambda} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \lambda} \quad (3.2.3)$$

Қайтымды изотерма -изобаралық процестер үшін:  $dG = -\Lambda d\lambda = \delta A_{m.e.}$

Механикалық емес жұмыстар жүйенің Гиббстік потенциалының кемуінен жасалады. Ал, қайтымсыз процестер үшін бұл теңдеуді теңсіздікпен ауыстырамыз:  $dG \leq -SdT + VdP \leq \Lambda d\lambda$

Егер  $T, P, \lambda$  – параметрлері өзгермеген жағдайда  $dG \leq 0$ , яғни  $G$  тепе-теңдік күйде өзінің минималды мәнін алады.

Дәл осылайша жүйенің ішкі энергиясы  $U, S, V, \lambda$  айнымалыларының функциясы болса энтропия  $U, V, \lambda$  – ның функциясы, яғни

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV - \Lambda d\lambda \\ dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \frac{\Lambda}{T} d\lambda \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

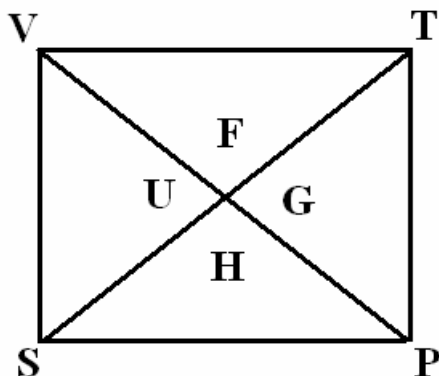
Энтальпия үшін аргументтер  $S, P, \lambda$  болып табылады, сондықтан

$$dH = TdS + VdP - \Lambda d\lambda \quad (3.2.5)$$

Міне осыдан, қысым мен сыртқы параметр тұрақты болғанда энтальпияның қыздырғыштан алған жылуына тең екенін көреміз.

$$dH = TdS = \delta Q_{p,\lambda} = C_p dT \quad (3.2.6)$$

Сондықтанда энтальпияны кейде жылу функциясы деп те атайды.



Әр термодинамикалық функциялардың табиғи айнымалылары параметрлердің қайсысы екенін және осы айнымалылар бойынша функциялардың туындыларын табуды оңайлату үшін мынадай схеманы пайдалануға болады. (3.1-сурет).

Квадраттың бұрыштарына айнымалылар орналасса, олардың арасын функциялар қосып тұр. Сонда мысалы F өзі қосып тұрған екі бұрыштағы айнымалылар V мен T функциясы, ал G болса P, T функция т.с.с. Сол параметрлер

3.1-сурет

бойынша туынды алғанда стрелка қадалған жердегі айнымалы бойынша алынған туындының алды теріс, ал стрелка шыққан жердегі айнымалы туындысының алды оң таңбалы болады. Ал әр функцияның толық дифференциалдарына әр уақытта жалпыланған параметр  $\lambda$  бойынша туынды қосылып отырады.

Сөйтіп бұл схема әр термодинамикалық шамалардың мәндерін сипаттаушы функциялармен оңай байланыстыруға және оларды еске сақтауға үлкен пайдасы тиеді.

Изотермалық процестерде термодинамикалық потенциалдың азаюы көлемі ұлғайтылған жүйелердің адиабаттық процестердегі жасаған жұмысына тең. Егер газ жабық ыдыста жүгі бар поршеньнің астында болса, онда жүйенің энергиясы газдың ішкі энергиясы мен поршеньнің потенциал энергиясының қосындысына тең:

$$E = U + pV$$

Сонда  $dE = dU + pdV + Vdp = Tds + Vdp$  болады.

Ал адиабатты процесте энергияның азаюы жұмысқа тең:

$$(dE)_s = Vdp. \text{ Ұлғайтылған жүйенің жасаған жұмысы } dA_{y_n} = -Vdp = -(dG)_T$$

Жалпы алғанда Гиббстің термодинамикалық потенциалы термодинамикада өте маңызды роль атқарады, өйткені оны анықтайтын параметрлер қысым P мен температура T тепе-теңдігі күрделі жүйенің барлық нүктелерінде бірдей. Сондықтан олар өте қолайлы айнымалылар болып есептеледі.

Энтальпияның ролі де термодинамикада аса жоғары. Әсіресе ол химиялық процестерді сипаттауда өте қолайлы функция. Өйткені ол S энтропия мен V көлемнің функциясы  $dH = TdS + VdP$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad C_P = \frac{T}{\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P} \quad (3.2.7)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad \epsilon_S = - \frac{V_0}{\left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S}$$

Бұл жердегі  $\epsilon_S$  - серпімділіктің модулі. Ал энтальпияның  $V$  мен  $P$ -ға байланысын беретін қатынас адиабата процесінің теңдеуі.

Жүйенің көлемін де термодинамикалық потенциал ретінде қарауға болады, егер  $S$  пен  $U$ -дың өзара байланысы жоқ айнымалылар ретінде алсақ:

$$dV = \frac{T}{P} dS - \frac{1}{P} dU$$

$$P = - \frac{1}{\left( \frac{\partial V}{\partial U} \right)_S}; \quad T = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_U}{\left( \frac{\partial V}{\partial U} \right)_S}; \quad (3.2.8)$$

### 3.3. Гиббс-Гельмгольц теңдеулері

Термодинамикалық функциялар өзара тығыз байланысқан. Олардың біреулерін екінші бір функция арқылы өрнектеуге болады. Осындай байланыстарды көрсететін теңдеулерді Гиббс-Гельмгольц теңдеулері деп атайды. Практикада жиі қолданылатын функциялар бос энергия  $F$  пен Гиббс потенциалы  $G$  арқылы жүйенің ішкі энергиясын табу оңай. Бос энергияның анықтамасы  $F=U-TS$  болып есептелетін теңдікке (3.1.4) теңдіктерінен  $S$ -тің мәнін қойсақ келесідей дифференциалдық теңдеу аламыз:

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.3.1)$$

Дәл осылай Гиббс функциясының анықтамасына (3.2.1) теңдіктерін қойып, Гиббс- Гельмгольц теңдеуін аламыз:

$$U = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (3.3.2)$$

$G$  – ды біле отырып энтальпияны табу қиын емес.

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (3.3.3)$$

Бұл теңдеулерді интегралдап  $U$  мен  $H$  арқылы  $F$  пен  $G$  функцияларын табуға болады. Бірақ  $F$  пен  $G$  -дың мәндерін анықталмаған тұрақтыға дейінгі дәлдікпен ғана анықтауға болады. (3.3.1) – теңдеуінен:

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V$$

Интеграл екі жағынан мынаны береді:

$$\frac{F}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dT + Q(V) \quad (3.3.4)$$

Бұл теңдеудегі  $Q(V)$ -белгісіз, және көлемге байланысты функция оның тек Нернст теоремасының көмегімен нөлге тең екенін көруге болады. Сондықтан

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT; G = -T \int \frac{H}{T^2} dT \quad (3.3.5)$$

Жоғарыда айтылғандардан термодинамикалық потенциалдардың бірін тапсақ зерттеп отырған жүйелеріміздің барлық термиялық және калориялық қасиеттерін анық алатынымыз көрініп отыр, яғни жүйенің термодинамикалық қасиеттері жөнінде барлық информация ала аламыз. Сөйтіп термодинамикалық функцияның әрқайсысы жүйенің қасиеттерін толық табуға жеткілікті. Бұл термодинамиканың үлкен жетістігі деп есептеу керек. Бірақ термодинамиканың шеңберінде бұл функциялардың бірін табу тек эксперименттік жолмен статистикалық физиканың үлесінде.

Тек екі жүйе үшін ғана термодинамикалық функцияларды табуға болар: бірі- идеал газ, екіншісі тепе-теңдік күйдегі сәуле. Өйткені, олардың күй теңдеулері белгілі.

Тіпті термодинамикалық функцияларды білмей-ақ физикалық құбылыстар туралы кейбір мәліметтерді (3.1.6) және (3.2.3) теңдіктері бойынша табуға болады.

Мысал ретінде сұйықтардағы беттік құбылыстардың кейбір қасиеттерін қарастырайық. Оларды көлем  $V$ , температура  $T$  және бет ауданы  $\Sigma$  параметрлері арқылы өрнектеуге болады. Екінші жағынан бұл құбылыстар бет қабатының контурының бірлік ұзындығына сәйкес келетін беттік керу күшін беретін беттік керу коэффициентімен  $\sigma$  анықталады. Бет ауданы  $d\Sigma$  - ға өзгергенде жасалатын жұмыс.  $\delta A = -\sigma d\Sigma$ . Бұл жерде оң таңбалы жұмыс бет ауданы қысқарғанда жасалады деп есептейді. Қарастырып отырған жүйеміздің  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  болғанда

$$dF = -\delta A = -\sigma d\Sigma \quad (3.3.6)$$

Бұл жағдайда беттік керу коэффициенттеріне  $\sigma$  – ол бет ауданының бірлік өлшеміне сәйкес келетін бос энергияның мөлшері деп те анықтама беруге болады. Олай болса

$$dF = -SdT - PdV + \delta d\Sigma$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \Sigma}, \sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_{T, V}$$

Осы екі туындының біріншісінен екі жағынан да  $\Sigma$ -мен, ал екіншісінің екі жағынан да  $T$ -мен туынды алсақ, олардың оң жақтары бірдей болғандықтан сол жақтарында теңестіреміз.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\frac{1}{T} \frac{\delta Q_{T,V}}{\delta \Sigma} = -\frac{rd\Sigma}{Td\Sigma} = -\frac{r}{T}$$

Сөйтіп  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\frac{r}{T}$ , мұндағы  $r$ -температура мен көлем тұрақты болғанда бірлік бетті жасауға кеткен жылу мөлшері.  $r \geq 0$  болғанда температура өскен сайын  $\sigma$  – азаяды.

### 3.4. Бөлшек саны айнымалы жүйелер термодинамикасы.

Осы кезге дейін бөлшек саны өзгермейтін жүйелерді ғана қарастырдық. Химиялық реакциялар, фазалық ауысулар тағы басқа осы тәрізді жүйелердің термодинамикасын құрғанда, олардың құрамындағы бөлшек санының өзгеріп отыратынын есепке алу керек. Ол үшін теорияға қосымша жүйедегі бөлшектердің әр сортының санын көрсететін параметр  $N_k$ -ны енгізуге тиіспіз. Жүйенің бөлшек саны өзгеріп отыратын болса, онда оның толық энергиясы да өзгереді. Олай болса термодинамиканың бірінші заңы қайтадан мына түрде жазылады.

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum \mu_k dN_k \quad (3.4.1)$$

Қосылған қосымша  $\mu_k dN_k$ –бөлшектің мүмкін болатын сортының өзгеруін анықтайтын энергия қосымшасын береді. Мұндағы коэффициент  $\mu_k$  – химиялық потенциал деп аталады. Оның физикалық мағынасы бір бөлшектің сыбағасына тиетін оның жүйеге қосатын сыбағалы энергиясы болып табылады ( $\delta Q=0$ ,  $\delta A=0$  тең болған жағдайда). Сондықтан бұл жүйенің ішкі параметрінің бірі.

Бұл жерде термодинамиканың екінші бастамасына өзгеріс енгізудің қажеті жоқ. Бірақ термодинамикалық функциялардың бәрінің құрамында энтропияға  $N_k$  параметрі ену керек. Сондықтан термодинамиканың басты теңдеуі – теңсіздігі бөлшек саны айнымалы жүйелер үшін мына түрде жазылады:

$$TdS \geq dU + \delta A - \sum \mu_k dN_k \quad (3.4.2)$$

Бөлшектердің бір ғана сорты бар жүйелер үшін  $TdS \geq dU + \delta A - \mu dN$

Жүйе енді  $S, V, N_k$ -параметрлері бойынша сипатталады, сонда (3.4.1) теңдігінен:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S,V,N_{k \neq i}} \quad (3.4.3)$$

деген теңдік аламыз, яғни химиялық потенциал дегеніміз бөлшектердің  $k$ -сортының бір бөлшегі жүйеге алып келетін энергия, яғни жүйеде энтропия, көлем, бөлшектердің басқа сорттар саны тұрақты болған жағдайда өзара байланыссыз параметрлер  $T, V, N_k$  болғанда энергияға қосылатын қосымша.

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_k dN_k \quad (3.4.4)$$

Осы сияқты параметрлер  $T$ ,  $P$ ,  $N_k$  болғанда Гиббстің термодинамикалық потенциалына қосылатын өсімше

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_k dN_k \quad (3.4.5)$$

Сонда химиялық потенциалды былайша анықтауға болады.

$$\mu_k = \left( \frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{k'}} \quad , \quad \mu_k = \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{k'}}$$

Осылайша химиялық потенциалды басқа термодинамикалық функциялар арқылы өрнектеуге болады.

Енді термодинамикалық функциялардың жүйедегі бөлшек санына тәуелділігін табайық. Ол үшін жүйе бір ғана бөлшектер сортынан құралған дейік. Бұл есептеуді жеңілдету үшін қажет. Көп сортты жүйе үшін мәселені жалпы түрге келтіру оңай. Функциялардың бәрі аддитивті болғандықтан олар біртекті және аддитивті аргументтері бойынша бірінші қатарлы функция болады. Мұндай функциялар үшін мынандай қатынас орындалады.

$$f(\alpha x, \alpha y, \alpha z, \dots) = \alpha f(x, y, z, \dots) = \alpha x f\left(\frac{y}{x}, \frac{z}{x}, \dots\right)$$

Осыны пайдаланып біздің функцияларымызды былайша жазамыз:

$$U = N\psi\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right); \quad F = N\psi\left(T, \frac{S}{N}\right); \quad G = Nf(T, P) \quad (3.4.6)$$

$$\text{Олай болса} \quad \mu = G/N, \quad (3.4.7)$$

Химиялық потенциал бөлшек жүйедегі бөлшек санымен байланысы жоқ, ол – бір бөлшекке сәйкес келетін Гиббстің сыбағалы термодинамикалық потенциалына тең. Жүйеде бөлшектердің бірнеше сорты бар болғанда

$$G = \sum \mu_i N_i \quad (3.4.8)$$

Бөлшек саны айнымалы жүйелер үшін, дегенмен, жаңа термодинамикалық функция енгізген өте қолайлы. Сол арқылы тәжірибеде өлшенетін жүйе параметрлерін өрнектеудің жолы жеңілденеді.

Сол мақсатта Гиббстің үлкен термодинамикалық потенциалын енгізейік:

$$\psi = U - ST - \sum \mu_i N_i \quad (3.4.9)$$

$$\text{немесе} \quad \psi = F - G = -PV \quad (3.4.10)$$

Қарапайым жүйелер үшін  $\psi$  - дің толық дифференциалын табайық.

$$\psi = U - ST - \mu N$$

$$d\psi = dU - SdT - TdS - \mu dN - Nd\mu$$

$$d\psi = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (3.4.11)$$

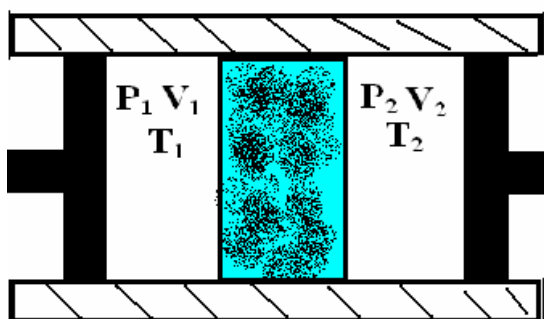
Міне бұдан үлкен термодинамикалық потенциалдың  $T, V, \mu$  - арқылы жазылған функция екенін көреміз. Олай болса

$$S = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{V, \mu}; \quad P = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{T, \mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu}\right)_{T, V} \quad (3.4.12)$$

### 3.5. Газдарды суыту әдістері . Джоуль – Томсон эффекті.

Газдарды сұйыққа айналдыру қазіргі заманғы техникада өте маңызды мәселе. Мұндай мәселені шешу үшін газ молекулаларының жылдамдығын азайтып оларды өзара жақындату керек. Ол үшін компрессормен газдарды сығып, адиабатты жолмен олардың көлемін ұлғайту әдісімен олардың температурасын төмендетуге болады. Көлемді ұлғайтуды қайтымды және қайтымсыз жолдармен жасауға болады.

Алдымен газдарды қайтымсыз процестер көмегімен суыту процестерін қарастырайық. Адиабаталық ұлғайту процесінде реал газ температурасын төмендету құбылысын Джоуль-Томсон эффекті деп атайды. 3.2- суретте осы



процестің идеал схемасы берілген. Адиабатты тұйықталған құбырдағы газ сығылып ұсақ қуысты дене арқылы бір ауданнан екінші жаққа өтеді. Сол кезде екі жақтағы қысым поршень көмегімен тұрақты қысым ұсталып тұрады және  $P_1 > P_2$ , осылай процесс стационарлы күйін сақтайды. Осы жолмен көлемін ұлғайтқан газдың температурасы өзгереді  $\Delta P = P_2 - P_1 < 0$ . Қысым айырымы, бастапқы

3.2-сурет қысымнан әлдеқайда аз болса  $|\Delta P|/P_1 \ll 1$ , процесті дифференциалды Джоуль–Томсон эффекті, ал қысым айырымы үлкен болған жағдайда оны интегралды эффектін деп атайды.

Алдымен дифференциалды эффектін табайық, ол Джоуль – Томсон коэффициентімен анықталады  $\beta = \frac{\Delta T}{\Delta P}$ . Коэффициент  $\beta$  қысымның аз өзгерісінде температураның қаншаға өзгеретінін көрсетеді.

Бұл жерде процесс адиабатты болғандықтан бірінші бастама бойынша ішкі энергияның азаюы газдың жасаған жұмысына тең. Процесс кезінде сол жақтағы поршень газды қысып жұмыс істесе, енді оң жаққа ұлғайған газ жұмыс істейді, бірақ газ қысымы  $P_2$  тұрақты күйде қалады.

$$U_1 - U_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (3.5.1)$$

Газдың кинетикалық энергиясымен жолдағы көлденең денемен үйкелісте жоғалтқан энергиясы өте аз. Өйткені газдың қозғалыс жылдамдығын өте әлсіз етіп ұстаймыз. Сонда ғана  $P_1$  мен  $P_2$  өзгермейді. Ал кинетикалық энергиямен жоғалған энергия қозғалыс жылдамдығының квадратына пропорционал. Сонда (3.5.1) ден  $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$  яғни процесс изоэнтальпиялық жағдайда жүреді.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0 \quad (3.5.2).$$



Бұл  $\beta$ - коэффициентті табуға мүмкіндік береді.  $\Delta H = 0$  болғандықтан түзусызықтық мүшелерін қалдырсақ онда  $\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0$

$$\beta = \frac{\Delta T}{\Delta P} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (3.5.3).$$

$$H=U+PV, \quad dU=TdS-PdV, \quad dH=dU+PdV+VdP=TdS+VdP$$

$$\text{Бұдан } dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - \frac{V}{T} dP.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_p \quad (3.5.4)$$

Соңғы теңдіктерді (3.2.3) теңдеуін пайдаланып былай жазамыз:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (3.5.5).$$

(3.5.4) пен (3.5.5) теңдіктерін (3.5.3)-ке қойып Джоуль–Томсон коэффициенттерін табамыз.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_p} \quad (3.5.6)$$

Бұл формуладағы  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  туындыны термиялық күй теңдеуінен шығарамыз.

Формуланы алдымен идеал газға қолданайық  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ . Сонда  $\Delta T = 0$ , температура өзгермейді. Бұл Джоуль заңы.

Енді, оны Ван-дер-Ваальс газына пайдаланайық:  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$  теңдеуден  $P$ -тұрақты болғанда  $T$  бойынша туынды алайық:

$$\left(\frac{-2a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (V-b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}$$

Газдың тығыздығын аса көп демей, яғни бұл өрнектегі  $a$  мен  $b$ -ның квадраттан жоғары мүшелерін ескермей теңдікті мына түрде жазамыз:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{V-b}{T\left(1-\frac{2a}{RTV}\right)} = \frac{V}{T}\left(1-\frac{b}{V}\right)\left(1+\frac{2a}{RTV}\right) \approx \frac{V}{T}\left(1-\frac{b}{V}+\frac{2a}{RTV}\right) \quad (3.5.7)$$

(3.5.7)- ні (3.5.6)- ға қойып мына өрнекті аламыз :

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\left(\frac{2a}{RT}\right)-b}{C_p} \quad (3.5.8)$$

Ван-дер–Ваальс газын қайтымсыз адиабатты жолмен ұлғайтқанда, оның температурасының өзгерісі газдың идеал газдан ауытқуы арқылы ( $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$ ) өрнектелетінін көреміз. Сонымен бірге  $a$  шамасы температураның кемуіне,  $b$ -артуына қарай әсер етеді.

Егерде молекулалар арасындағы әсерлесу күші үлкен болып а-тұрақтысы  $b$ -дан едәуір артық болса,  $b$ -ны есепке алмаған жағдайда  $\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{2a}{RT C_p} > 0$ , яғни газ суый бастайды. Өйткені  $\Delta T < 0$ , ал  $\Delta P < 0$ .

Ал егер молекула арасындағы әсерлесу күші өте әлсіз болса ( $a \rightarrow 0$ ), онда көлемге қосылатын  $b$  қосымшаның әсері басым болады, онда :

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{b}{C_p} < 0, \text{ яғни газ қыза бастайды } \Delta T > 0, \text{ өйткені } \Delta P < 0.$$

Бірінші жағдайда газ ұлғайғанда ішкі күштерге қарсы жұмыс жасап өзінің температурасын төмендетеді, ал екінші жағдайда ( $a \rightarrow 0$ ) керісінше сол жақтағы насос жұмысы газ жұмысынан артық болып, газдың ішкі энергиясын арттырады, яғни газ қыза бастайды. Белгілі бір температурада  $\beta$  коэффициент нөлге айналуы мүмкін:  $\frac{2a}{RT} - b = 0$ .

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (3.5.9)$$

Реал газ бұл температурада идеал газ тәрізді қанша энергия алсада бәрін оң жақта жұмысқа жібереді. Бұл температураны *инверсия* температурасы деп атайды, яғни бұл температурада Джоуль-Томсон эффекті өзінің таңбасын өзгертеді. Инверсия температурасынан төменгі температураларда эффект оң  $\beta > 0$ , газ суып отырады, ол жоғары температураларда  $\beta < 0$ , газ қыза бастайды. Бұл инверсия температурасысы барлық реал газдары үшін кризистік температурадан жоғары жатыр.

Сутегі және инертті газдар үшін молекулалар байланысуы әлсіз, сондықтан күнделікті температурада газ қызып кетеді. Сутегі үшін  $T_i = -57^\circ\text{C}$  гелий үшін  $T_i = -239^\circ\text{C}$  (атмосфералық қысымда). Сөйтіп гелий газын суытып сұйыққа айналдыру үшін бұл әдістің алдында оның температурасын  $-239^\circ\text{C}$ -ге жеткізу керек.

Енді қайтымды адиабатты жолмен ұлғайту жолымен газдарды суыту процесін қарастырайық. Осы процесті пайдаланып жұмыс істейтін қондырғыны детандер деп атайды. Мұның алғашқы идеясын берген П.Л. Капица. Бұл қондырғыда поршеньдік қозғалтқыш орнына турбина, газды сығатын турбокомпрессор пайдаланылады.

Қайтымды адиабатты жолмен газ көлемін ұлғайтқанда оның температурасының өзгерісін табу қиын емес:

$$\delta Q = dU + PdV = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP = 0 \quad \text{бұл теңдіктен,}$$

температура өзгерісін табамыз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (3.5.4)\text{-теңдіктерді пайдалансақ бұл теңдеу мына}$$

түрде жазылады:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_p} \quad (3.5.10)$$

Ал, барлық газдар үшін  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0$ , сондықтан қайтымды адиабатты ұлғаю процестері үшін  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S > 0$ , яғни мұндай газ әруақытта суий бастайды.

Өйткені газ күйінің теңдеуі қандай болмасын  $\Delta T < 0$ , өйткені  $\Delta P < 0$ . Қайтымды адиабатты ұлғайту процесін пайдаланудың Джоуль-Томсон эффектісін қолданудан артықшылығы осында.

Бірақ, қайтымды адиабатты ұлғайту процесін жасаудың техникалық қиындығы осы кезге дейін газдарды сұйылтуда негізгі әдіс ретінде Джоуль-Томсон эффекті қолданылады.

### 3.6. Диэлектриктер термодинамикасы

Физикалық жүйеге механикалық күштерден басқа механикалық емес, мысалы электрлік, магниттік күштер әсер еткен кезде термодинамика заңдары қалай өзгередінін көрейік.

Диэлектрикке сыртқы электр өрісі әсер еткенде ондағы зарядтардың қозғалысынан туатын элементар жұмыс мынаған тең болатыны белгілі (бірлік көлем үшін).

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} (\vec{E} d\vec{D}) \quad (3.6.1)$$

Егер диэлектрик изотропты болса  $\delta W = -\frac{1}{4\pi} E dD$ .

Бұл–электр көзімен диэлектриктің байланысқан зарядтарының қосылып электр өрісінің өзгерісіне  $E$  және диэлектрикті поляризациялауда жасаған толық жұмысы. Газдардың термодинамикалық формуласынан диэлектриктер термодинамикасына ауысқанда мынадай алмастырулар жасау керек екені (3.6.1)-ден көрінеді.  $P \rightarrow -\frac{V}{4\pi} E$ ,  $V \rightarrow D$ . Сонда ішкі энергияның толық өзгерісі:

$$dU = TdS + \frac{V}{4\pi} EdD \quad (3.6.2)$$

Әзірше, электрстрикция мен пьезоэлектрді еске алмаймыз. Белгілі қатыс  $\vec{D} = \vec{E} + \frac{4\pi}{V} \vec{p}$  пайдаланып (3.6.1)-ді басқа түрде жазайық, мұнда  $\vec{P}$ -поляризация векторы (яғни бір моль заттың орташа дипольдік моменті):

$$\delta A = \delta A' + \delta A'' = -d \left( \frac{VE^2}{8\pi} \right) - EdP \quad (3.6.3)$$

Жүйенің ішкі энергиясының орнына басқа функция енгізсек:  $U' = U - \frac{V}{8\pi} E^2$  онда (3.6.2) теңдеуін қайта жазамыз:

$$dU' = TdS + EdP \quad (3.6.4)$$

Бұл жерде ішкі энергиядан электр өріс энергиясын алып тастадық. Сөйтіп газ теңдеуінде  $P \rightarrow -E$ ,  $V \rightarrow P$  алмастыруды жасап диэлектрик термодинамикасына келеміз. Тек бұл жердегі  $\vec{E}$  диэлектрик бар жердегі өзгертілген өріс кернеулігі. Диэлектриктердің күй теңдеуі деп поляризация векторы  $\vec{P}$  мен өріс кернеулігі  $\vec{E}$  арасындағы байланыс теңдеуін айтатын боламыз. Ол полярлы және полярлы емес диэлектриктерде әр түрлі. Полярлы емес диэлектриктер молекулаларының дипольдік моменті жоқ, бірақ электр өрісіне орналасқанда зарядтар ығысып дипольдік момент пайда болады.

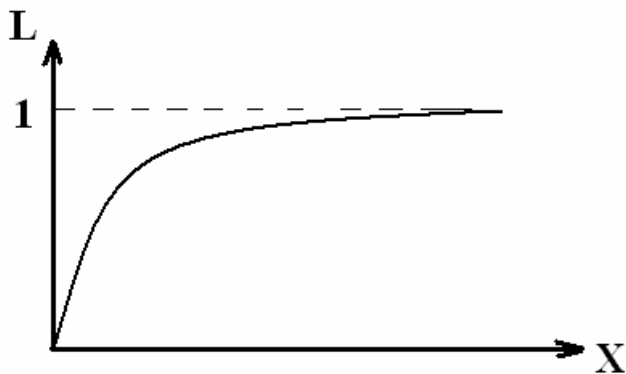
Аса күшті емес өрістерде:  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$  мұндағы  $\alpha$ -заттың электр алғырлығы, температураға тәуелді емес.

Ал полярлы диэлектриктерде молекулалар электр өрісінсіз-ақ дипольді моменттері бар, бірақ олар хаостық қозғалыста, жүйенің толық моменті жоқ. Электр өрісін салған кезде, молекуланың көпшілігі өріс бойымен бағыттанып поляризацияланады. Өріс күшейген сайын дипольдардың өріс бойымен бағытталуы арта береді, ал егер  $E \rightarrow \infty$  және  $T \rightarrow 0$  болғандағы мәнін біз поляризация векторының ең үлкен мәні  $P_0$  десек, басқа жағдайдың бәрінде идеал газдағы  $V = f \left( \frac{P}{T} \right)$  тәрізді  $P = f \left( \frac{E}{T} \right)$  функцияны жазуға болады. Идеал диэлектрик үшін бұл теңдеуді өлшемсіз түрде жазамыз:

$$\frac{P}{P_0} = L \left( \frac{P_0 E}{RT} \right) \quad (3.6.6.)$$

Мұндағы  $P_0$ - қанығу поляризация векторы,  $L$ -дипольдердің бағытталу дәрежесін көрсететін Ланжевен функциясы.  $L$ -дің аналитикалық түрі статистикалық физикада табылады. Бұл функция  $x = \frac{P_0 E}{RT} \gg 1$  (күшті өріс, төменгі температура) болғанда қанығу пайда болады  $L(x) \rightarrow 1$ , керісінше  $x \ll 1$  (әлсіз өріс, жоғары температура)  $L \ll 1$  болады. Дипольдік моменттердің бағытталу дәрежесі аз. Онда  $L(x) \approx \frac{\partial L}{\partial x} \Big|_{x=0} x$  - функцияның өзгерісі 3.3-суретте көрсетілген. Қазіргі заманғы электр өрістері үшін  $x \ll 1$ , олай болса

$$\alpha P = P_0 L \left( \frac{P_0 E}{RT} \right) \approx \frac{P_0^2 \frac{\partial L}{\partial X}(0)}{RT} E = E = \frac{A}{T} E \quad (3.6.7.)$$



мұндағы  $\chi = A/T$ . Полярлы диэлектриктердің күй теңдеуі қанығу облысынан алыста және полярлы емес диэлектриктер үшін оны мына түрде жазамыз:

$$\vec{P} = \alpha(T) \vec{E} \quad (3.6.8)$$

$$\text{немесе} \quad \vec{D} = \varepsilon(T) \vec{E} \quad (3.6.9)$$

Мұндағы  $\varepsilon(T)$ -заттардың диэлектрлік өтімділігі:

$$\varepsilon(T) = 1 + \frac{4\pi}{V} \alpha(T) \quad (3.6.10)$$

3.3-сурет Енді диэлектриктердің негізгі термодинамикалық функцияларын тағайындайық. Өріс бойынша түзусызықтық жуықтауды пайдалансақ  $P = \alpha(T)E$ . Сонда  $S(T, P)$  функцияны (энтропияны) табайық:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dP \quad (3.6.11)$$

Бұл жерде біз термодинамикадағы мына теңдікті пайдаландық,  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . Ал диэлектриктер үшін  $V$ -ны  $E$  мен алмастырып отырмыз. Полярлы диэлектриктер үшін (3.6.11) теңдігіндегі соңғы мүшенің

коэффициентін (3.6.8) формуласы көмегімен табамыз,  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{\frac{\partial \chi}{\partial T} P}{\chi^2}$ . Ал

газ түріндегі полярлы емес диэлектриктер үшін ол нөлге тең. Сөйтіп полярлы диэлектриктер үшін:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{\partial \chi}{\chi^2} P dP = \frac{C_p}{T} dT - \frac{P}{A} dP \quad (3.6.12)$$

Бұл жерде (3.6.7) теңдігін  $\chi = A/T$  пайдаландық. Ал полярлы емес диэлектриктер үшін:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \quad (3.6.13)$$

Мұны интегралдай отырып  $S$ -ті табамыз.

$$S = C_p \ln T - \frac{P^2}{2A} + \text{const} \quad (\text{полярлы})$$

$$S = C_p \ln T \quad (\text{полярлы емес}) \quad (3.6.14)$$

(3.6.4) теңдігін пайдаланып  $U'$  функциясын табамыз:

$$dU' = C_p dT \quad U' = C_p T + \text{const} \quad (\text{полярлы диэлектрик}) \quad (3.6.15)$$

$$dU' = Cp dT + E dp = Cp dT + \frac{P dp}{\chi}$$

$$U' = Cp T + \frac{P^2}{2\chi} + const \quad (\text{поляры емес диэлектрик}) \quad (3.6.16)$$

### 3.7. Магнетиктер термодинамикасы.

Бұл параграфта біз тек пара және диамагнетиктердің термодинамикалық қасиеттерін қарастырамыз. Мәселені қарастыру диэлектриктің термодинамикалық заңдылықтарына өте ұқсас. Магнит өрісінің толық элементар жұмысы өрісті өзгертумен затты магниттеу үшін жасалады. Біртекті өріс пен магнетиктер үшін

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi} \vec{H} d\vec{B} \quad (3.7.1)$$

Яғни газдар термодинамикасынан магнетиктерге ауысқанда мына алмастырулар жасау керек:  $P \rightarrow -\frac{V}{4\pi} H$ ,  $V \rightarrow B$ .

Сонда ішкі энергия дифференциалы :

$$dU = T dS + \frac{V}{4\pi} H dB \quad (3.7.2)$$

Бұл тендікті  $\vec{B} = \vec{H} + \frac{4\pi}{V} \vec{M}$  формуласы бойынша басқаша жазамыз.

$\vec{M}$  - орташа магниттік момент  $\delta A = \delta A' + \delta A'' = -d\left(\frac{VH^2}{8\pi}\right) - HdM$ .

Жаңа  $U' = U - \frac{V}{8\pi} H^2$  функциясын енгізіп, (3.7.2)-ні мына түрде жазамыз:

$$dU' = T dS + HdM \quad (3.7.3)$$

Енді бұл жерде  $P \rightarrow -H, V \rightarrow M$  алмастыруды жасау керек. Мұндағы  $H$  тек сыртқы өріс қана емес, магнетиктердің қосымша өрісі қосылған.

Парамагнетиктер молекулаларының магнит моменті бар. Сыртқы өріс жоқ кезде олар толық бейберекетте. Өріс қосылғанда молекулалар өріс бағытымен бірдей бағытта орналаса бастайды.  $H \rightarrow \infty$  және  $T \rightarrow 0$  жағдайда магниттелу қаныға бастайды, яғни барлық молекула магнит өрісімен түгелдей бағыталады. Идеал газбен парамагнетикті салыстырғанда, идеал газ үшін күй теңдеуі

$V = f\left(\frac{P}{T}\right)$  болса, парамагнетик үшін күй теңдеуі

$M = f\left(\frac{H}{T}\right)$ . Өлшемсіз шамалар арқылы бұл теңдікті мына түрде жазуға болады:

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) \quad (3.7.4)$$

Бұл жердегі Ланжевен функциясының  $L(x)$  аналитикалық түрі тек статикалық физикада ғана тағайындалады. Оның физикалық мәні элементар магниттік моменттердің бағытталу дәрежесін көрсетеді. Бұл функцияның өз аргументіне байланыстылығы диэлектриктердегі Ланжевен функциясына ұқсас:  $x \gg 1$  болғанда  $L(x) \rightarrow 1$ , ал  $x \ll 1$  болғанда  $L(x) \ll 1$ . Соңғы жағдайда

$L(x) \approx \frac{\partial L}{\partial x} \Big|_{x=0} x = L'(0)x$ . Осы заманғы ең күшті магнит өрістер үшін  $\frac{M_0 H}{RT} \ll 1$ , сондықтан:

$$M = M_0 L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) \approx \frac{M_0^2 L'(0)}{RT} H = \chi_m H = \frac{A}{T} H \quad (3.7.5)$$

$\chi_m = M_0^2 L'(0) / RT$  -заттың магниттік алғырлығы.

(3.7.5)-формула Кюри заңын өрнектейді. Кюри тәжірбие жүзінде заттың магниттік алғырлығы температураға кері пропорционалдығын көрсеткен.

Енді диамагнетиктердің күй теңдеуін жазайық. Диамагнетиктерде алғашқыда магнит моменттері жоқ. Магнит өрісін берген кезде молекулаларда магнит моменті индукцияланады. Диамагнетиктердің магниттелуі өріс кернеуіне  $\vec{H}$  пропорционал, бірақ магниттік алғырлығы  $\chi_m < 0$ . Жалпы алғанда диа және парамагнетиктер үшін күй теңдеуі:

$$\vec{\mu} = \chi_m(T) \vec{H}, \vec{B} = \mu(T) \vec{H} \quad (3.7.6)$$

$\mu$ -заттардың магниттік өтімділігі, ол  $\chi_m$ -мен тығыз байланысты.

$$\mu(T) = 1 + \frac{4\pi}{V} \chi_m(T) \quad (3.7.7)$$

Әртүрлі магнетиктер үшін  $\mu$  мен  $\chi_m$ -нің температураға тәуелділігі әртүрлі. Классикалық парамагнетиктер үшін Кюри заңы орындалса, сиретілген диамагнетиктерде  $\chi_m$  температураға тәуелділігі жоқ. Ал кристалл магнетиктер үшін  $M$  мен  $\chi_m(T)$  өзара ұқсамайтын функциялар.

Магнетиктердің термодинамикалық функцияларын табайық. Магниттелу векторы өріс кернеулігіне тура пропорционал (жуық шамамен) деп есептеледі  $M = \chi_m(T) H$ . Сонда энтропия өзгерісін былайша жазамыз:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M dT + \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_T dM = \frac{C_M}{T} dT - \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M dM \quad (3.7.8)$$

$$dS = \frac{C_M}{T} dT + \frac{\frac{\partial \chi_M}{\partial T} \cdot M}{\chi^2} dM \quad (3.7.9)$$

(3.7.3)-теңдігі бойынша  $U'$  функциясын жазамыз:

$$dU' = C_M dT + \frac{1 + T \frac{1}{\chi_m} \frac{\partial \chi_m}{\partial T}}{\chi_m} M dM \quad (3.7.10)$$

Идеал парамагнетиктер үшін  $\chi_m = \frac{A}{T}$ , сондықтан

$$S = \int \frac{C_M dT}{T} - \frac{M^2}{2A} + const \quad (3.7.11)$$

$$U = \int C_M(T) dT + const$$

Диамангнетик- газдар үшін  $\chi_m = const, C_m = const$ .

$$S = C_m \ln T + const$$

$$U = C_m T + \frac{M^2}{2\chi_m} + const \quad (3.7.12)$$

Термодинамикадағы  $C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$  формуланы және

$P \rightarrow -H, V \rightarrow M$  алмастыруды пайдаланып,  $C_H$  пен  $C_M$  - нің арасындағы байланысты табамыз:

$$C_H - C_M = T \left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \quad (3.7.13)$$

Ал,  $\left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_T = \chi_m^{-1}; \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{\partial \chi_m}{\partial T} H$ , сонда:

$$C_H - C_M = \frac{T}{\chi_m} \left( \frac{\partial \chi}{\partial T} \right)^2 H^2 \quad (3.7.14)$$

Бұл қатыстан газ түріндегі диамангнетиктер үшін  $C_H - C_M = 0$ , ал Ланджевендік парамагнетиктер үшін:



$$C_H - C_M = \frac{AH^2}{T^2} = L'(0)R \left( \frac{M_0 H}{RT} \right)^2 \quad (3.7.15)$$

$\frac{M_0 H}{RT} \ll 1$  болғанда,  $C_H - C_M \ll 1$ .

Магнетиктердің адиабатты магнитсіздену кезіндегі температураның өзгеруін сипаттайтын коэффициентті былай анықтаймыз:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_s = - \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (3.7.16)$$

Бұл формуланы жоғарыдағы алмастыруларды пайдаланып және (3.5.10) теңдігіне сәйкес жолмен қорытып шығардық.

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_s = \frac{M_0^2 H}{RTC_H} L' \left( \frac{M_0 H}{RT} \right)$$

$\frac{M_0 H}{RT} \ll 1$  болғанда,  $\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_s = L'(0) \frac{M_0^2 H}{RTC_H} = \frac{AH}{C_H T}$  болады.

Қатты денелер үшін  $C_H \approx T^3$  екенін еске алсақ,  $\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_s = \frac{AH}{\alpha T^4} > 0$

болады.

Олай болса өрісті адиабатты жолмен сөндірсек, онда жүйе суиды. Әсіресе бұл суыту жолы жүйенің алғашқы температурасы төмен болғанда өте қолайлы, өйткені  $\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_s \approx T^{-4}$ . Сондықтан өте төменгі температураны осы адиабатты магнитсіздендіру жолымен алады.

### 3.8 Плазма термодинамикасы

Аса күшті ионизацияланған газ термодинамикасын қарастырайық. Табиғаттағы заттардың көбісі плазма түрінде кездеседі: жұлдыз материясы, ионосфера газ разряды, жасын, жарылыс толқындары, термоядерлік реакциялар т.с.с.

Жоғары температуралы плазмада  $T \geq 10^5 K$ , плазма бөлшектері сәуле шығарады, оның энергиясының қомақты бөлігі сәуле энергиясы. Бөлшектердің кинетикалық энергиясы сәуле энергиясымен шамалас, сондықтан сәуле қысымы  $P$ , бөлшектер қысымымен шамалас,  $P \approx \delta T^4$  яғни

$T \approx \left( \frac{P}{6} \right)^{\frac{1}{4}}$ . Бірақ біз бұл жерде төменгі температурадағы плазманы алып

ондағы сәуленің рөлі жоқ деп есептейміз.

Статистикалық физикада мұндай плазманың ішкі энергиясы ретінде идеал газдың энергиясына бөлшектердің кулондық әсерлесу энергиясы

$$\Delta U = \frac{-A}{\left(T^{\frac{1}{2}}V^{\frac{1}{2}}\right)} \quad \text{қосады:}$$

$$U = U_{\text{ид}} + \Delta U = C_v T - \frac{A}{T^{\frac{1}{2}}V^{\frac{1}{2}}} \quad (3.8.1)$$

Мұндағы әр ион заряды қарама-қарсы зарядтар «бұлтымен» қоршалады. Мұндай жүйенің бос энергиясын,  $T, V$ - кеңістігінде Гиббс-Гельмгольц теңдеуі арқылы сипаттаймыз:

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + \psi(V)T \quad (3.8.1 \text{ а})$$

Бұл теңдіктегі  $\psi(V)$  функцияны табу үшін Нэрнс теоремасын пайдалана алмаймыз. Өйткені идеал газдың ішкі энергиясын абсолют нөл температураға экстрополяция жасай алмаймыз, өйткені газ ондай температурада айнады. Теңдікті интегралдаудан,

$$F(T, V) = -C_v T \ln T - \frac{2A}{3T^{\frac{1}{2}}V^{\frac{1}{2}}} + \psi(V)T \quad (3.8.2)$$

табылған  $F$ -ті,  $T \rightarrow 0$  жанындағы плазмаға пайдалануға болмайды. Дегенмен:

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2}{3} \frac{A}{T^{\frac{1}{2}}V^{\frac{1}{2}}} \quad (3.8.3)$$

$$S = S_{\text{ид}} - \frac{1}{3} \frac{A}{T^{\frac{3}{2}}V^{\frac{3}{2}}} \quad (3.8.4)$$

деп жазсақ

$$P = P_{\text{ид}} - \frac{1}{3} \frac{A}{T^{\frac{1}{2}}V^{\frac{3}{2}}}$$

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = (C_{\text{ид}})_V + \frac{1}{2} \frac{A}{T^{\frac{3}{2}}V^{\frac{1}{2}}} \quad (3.8.5)$$

Сөйтіп плазма қысымы идеал газ қысымынан төмен, өйткені иондар арасында тартылыс күші басым. Ал жылусиымдылығы идеал газ жылусиымдылығынан үлкен, себебі плазмаға берілген жылу тек қана бөлшектер кинетикалық энергиясын ғана емес, олардың әсерлесу потенциалды энергиясын да арттыруға жұмсалады.

$$C_p - C_v = - \frac{T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = R \frac{\left( 1 + \frac{A}{6RT^{3/2}V^{1/2}} \right)^2}{1 - \frac{A}{2RT^{3/2}V^{1/2}}} \approx R \left( 1 + \frac{5}{6} \frac{A}{RT^{3/2}V^{1/2}} \right) \quad (3.8.6)$$

Адиабатты түрдегі плазма температурасының өзгерісі келесі түрде жазылады:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \approx -\frac{3P}{2R} \left(1 - \frac{1}{6} A/RT^{3/2}V^{1/2}\right) \quad (3.8.7)$$

### 3.9. Электромагнит сәуле термодинамикасы.

Қабырғасының температурасы  $T$  тұйық ыдыстағы электромагнит сәулесі барлық бағытта поляризацияланған және барлық жиілігі бар. Тепе-теңдік күйдегі осы сәуле энергиясының тығыздығы  $\rho(T, \omega)$  барлық нүктеде бірдей. Ал көлемдік тығыздығы спектральді тығыздығымен былайша байланысқан:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\omega, T) d\omega \quad (3.9.1)$$

Онда сәуленің толық ішкі энергиясы:

$$U = u(T)V \quad (3.9.2)$$

Ыдыстағы мұндай сәуленің тепе-теңдік күйін абсолют қара дене сәулесі деп қарайды.

Абсолют қара дененің спектрлік сәуле шығарғыштық мүмкіндігі  $\varepsilon(\omega, T)$  - бірлік беттен бір секундте шығатын сәуле мөлшері  $\rho(\omega, T)$ -мен байланысы былайша беріледі:

$$d\varepsilon = \frac{c}{4\pi} \rho(\omega, T) \cos d\Omega = \frac{c}{2} \rho(\omega, T) \sin \theta \cos \theta d\theta$$

Өйткені  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ .

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{c}{2} \rho(\omega, T) \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta = \frac{c}{4} \rho(\omega, T)$$

Абсолют қара дененің толық энергия шығару мүмкіндігі

$$R(T) = \int_0^{\infty} \varepsilon(\omega, T) d\omega = \frac{c}{4} u(T) \quad (3.9.3)$$

$R(T)$ -ның көлемге тәуелсіздігін, фотон газын сыққанда фотонның бір бөлігін ыдыс қабырғалары жұтып энергия тығыздығы өзгермейді деп түсіну керек. Осы тұжырым фотон газының күй теңдеуінің көлемге тәуелсіздігін түсіндіреді. Статистикалық физикада жарық қысымы энергиясының көлемдік тығыздығының үштен біріне тең екенін дәлелдейміз  $P = \frac{1}{3} u(T)$ .

Осы формуланы және (3.9.2)-ні мына белгілі теңдікке қойып,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T} \right]$$

$u(T)$ –ның температураға тәуелділігін табамыз  $4u(T) = T \frac{\partial u(T)}{\partial T}$ .

Мұны интегралдасак:

$$u(T) = aT^4 \quad (3.9.4)$$

Ал, 
$$R(T) = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4 \quad (3.9.5)$$

Бұл формула белгілі Стефан-Больцман заңын өрнектейді, оның  $\sigma$  – тұрақтысын термодинамикада табу мүмкін емес. Оның эксперименттегі мәні  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} / \text{м}^2 \text{ К}^4$ .

Энтропияны табайық:

$$dS = \frac{1}{4}(dW + PdV) = \frac{1}{T}(d(uV) + \frac{1}{3}udV) = \frac{4}{3}aT^3dV + 4aVT^2dT$$

$$S = \frac{4}{3}aT^3dV + const \quad (3.9.6)$$

Тепе-теңдіктегі сәуленің адиабат күйінің теңдеуі  $T^3V = const$   
(3.9.6)-дан

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = 4aT^3V \quad (3.9.7)$$

(3.8.1a)-теңдеуінен  $F = -\frac{1}{3}\sigma VT^3$ , одан  $P = \frac{1}{3}\sigma T^4$  – сәуле күйінің

термиялық теңдеуін табамыз. Сәуле қысымының көлемге тәуелділігі жоқ екенін көреміз.

### 3.10. Термодинамиканың үшінші бастамасы.

Термодинамикада бірінші және екінші бастама басты роль атқарады. Ал үшінші бастаманың маңызы абсолют нөл температура жанындағы процестерде және жүйелердің кванттық қасиеттерінің әсері көріне бастайтын процестерде, әсіресе жүйенің ең төменгі негізгі күйлеріне жақын жердегі қасиеттерін зерттеуде белгілі мән ала бастайды.

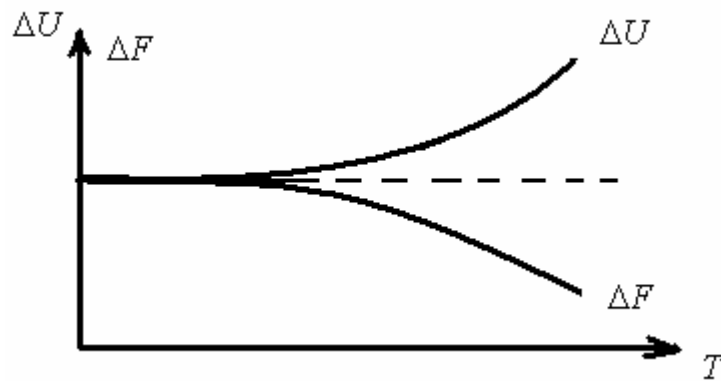
Канондық үлестіру бойынша энергиясы  $\mathcal{E}_i$  –ге тең жүйе күйінің болу ықтималдығы:

$W(\mathcal{E}_i) \approx \Omega(\mathcal{E}_i) e^{-\mathcal{E}_i/kT} \rightarrow 0$ , абсолют нөл температура маңында  $T \rightarrow 0$ ,  $W(\mathcal{E}_i)$ -де нөлге жақындайды. Әрине  $\mathcal{E}_i = 0$ -ден басқа  $\mathcal{E}_i$  мәндерінің бәрінде. Басқа сөзбен айтқанда  $T \rightarrow 0$  кезінде жүйе өзінің ең төменгі күйі – негізгі күйіне ұмтылады.

Тұйық жүйе үшін, кванттық жүйенің энтропиясы негізгі күйінде өзінің минимал мәніне ұмтылады. Өйткені термодинамикалық функциялардың өзгерісінің айырымы Гиббс-Гельмгольц теңдеуі бойынша, өте аз

$\Delta F - \Delta U = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta F \right)_v$ . Ал абсолют нөл жанында бұл айырым әсіресе,

тездеп төмендей бастайды.  $\left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta F\right)_v \rightarrow 0$ , яғни бос энергияның өзгерісі температураға тәуелділіктен босайды. Олай болса  $\Delta F = \Delta \vartheta$ , егер  $T \rightarrow 0$ .  $F$  пен  $U$  функцияларының өзгерісі абсолют нөлге жақындағанда теңдесетінін мына 3.4-суретте көрсетіліген. Осы жағдайды Нернст теоремасының мазмұны деп түсіну керек.



3.4-сурет

Бұл теореманы басқа түрге келтіруге болады. Ол үшін  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$  энтропия екенін еске түсірсек, сонда  $\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ .

Абсолют нөл жанында изотермалық процесс энтропияның өзгеріссіз жүреді, яғни энтропия күй функциясы болудан қалады. Олай болса Нернст теоремасын өзгертіп мынандай тұжырым жасауға болады: нөлдік изотерма нөлдік адиабатамен теңеледі.

Кванттық жүйенің ең төменгі күйінің энтропиясын нөлге тең етіп алу керек деген қосымшаны неміс ғалымы Планк енгізді, яғни  $T \rightarrow 0$  болғанда  $S_0 \rightarrow 0$ . Өйткені негізгі күйдің термодинамикалық ықтималдығы бірге тең ( $T \rightarrow 0$  болғанда). Олай болса Больцман теңдеуі бойынша  $S = k \ln W \rightarrow 0$ .

Нернст теоремасының кейбір салдарына тоқталайық.

1. Абсолют нөл жанында термиялық коэффициенттер де нөлге ұмтылады. Анықтама бойынша жылудан ұлғаю және қысымның термиялық коэффициенттерін:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P; \gamma = \frac{1}{P_0} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Энтропия арқылы жазуға болады. Ол үшін мына теңдіктерді пайдаланамыз.

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T; \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Бұл термодинамикада өте үлкен мәні бар теңдіктер екені осы тарауда термодинамикалық функциялардың қасиеттері түрінде дәлелденді. Олай болса

$$\alpha = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \text{және} \quad \gamma = \frac{1}{P_0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Нернст теоремасы бойынша  $T \rightarrow 0$  болғанда  $\alpha \rightarrow 0$  және  $\gamma \rightarrow 0$ .

3. Абсолют нөл жанындағы жылусиымдылықтарының қасиеттері. Нернст теоремасы бойынша энтропияны жылусиымдылықтың температураға тәуелділігінен-ақ табуға болады. Бұл жерде күй теңдеуінің қажеті жоқ:

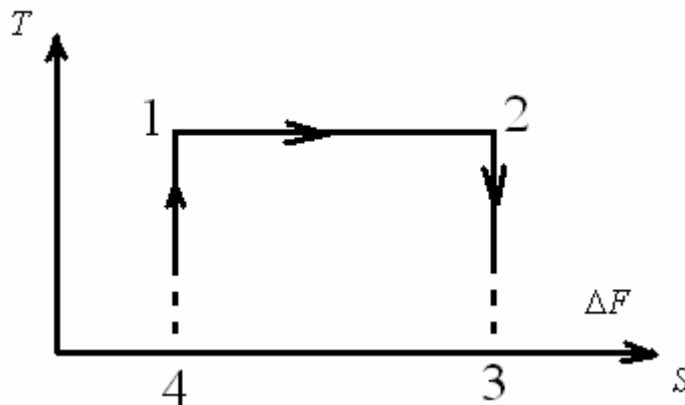
$$\text{Анықтама бойынша: } C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{Сонда } S = \int_0^T \frac{C_v dT}{T} \quad \text{және} \quad S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} .$$

Осы теңдеулер арқасында жылусиымдылық қасиеттері ХХ-ғасырдың басында басты мәселеге айналған.

Бұл теңдіктерден  $T \rightarrow 0$  болғанда  $C_v \rightarrow 0, C_p \rightarrow 0$ . Мұндай болмаған жағдайда жоғарыдағы интегралдар өзінің төменгі шегінде логарифмді түрде шексіздікке ұмтылар еді. Бұл Нернст теоремасына қайшы тұжырым.

3. «Абсолют нөл температураға жету мүмкін емес» деген қағида Нернст теоремасынан тікелей шығатынын көреміз. Ол үшін қыздырғыштың температурасы  $T_1 = T$ , ал суытқыштың температурасы  $T_2 = 0$ -ге тең жағадайдағы Карноның циклын қарастырайық. Оның диаграммасы 3.5-суретте берілген.



3.5-сурет

Екінші бастама бойынша  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ .

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$$

Ал,  $\Delta S_{12} = \frac{Q}{T}$ ;  $\Delta S_{23} = 0$  (адиабатты процесс)

$$\Delta S_{34} = 0 \text{ (Нернст еоремасы бойынша)}$$

$$\Delta S_{41} = 0 \text{ (адиабатты процесс)}$$

Сондықтан  $\frac{Q}{T} = 0$ , дегенмен  $Q \neq 0$ . Сөйтіп осы қайшылықтан, нөлдік изотермаға жету мүмкін емес екенін көреміз.

4. Идеал газ  $T \rightarrow 0$  болғанда айнитыны келесі теңдіктен көрінеді. Идеал газ үшін  $S = C_v \ln T + R \ln V + S_0$   $T \rightarrow 0$  болғанда  $S \rightarrow -\infty$ , ал теорема бойынша  $S \rightarrow 0$  болу керек еді. Бұдан идеал газдың классикалық газ заңдарына бағынбайтынын көріп оырмыз. Мұны газдың айнуы деп атайды. Кванттық статистикада мұндай газдардың абсолют нөл температура жанында айныған газға айналатынын келесі тарауларда көреміз.

## IV-тарау

### ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРДЫ КОНОНДЫҚ ҮЛЕСТІРУ КӨМЕГІМЕН ШЫҒАРУ ЖӘНЕ ҚОЛДАНУ.

#### 4.1. Термодинамикалық шамалардың статистикалық өрнегі.

Тепе-теңдік күйдегі статистикалық физиканың негізгі принципін былайша тұжырымдауға болады.

Егер тепе-теңдік күйдегі жүйе өзінің N-түрлі күйінің бірінде болса, онда оның  $E_i$  энергиясы бар i-күйінде тұру ықтималдығы мынаған тең.

$$W(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT} \Omega(E_i) \quad (4.1.1)$$

Конондық үлестіру тұрақты температурасы T термостаттағы түрлі өзгермелі сыртқы параметрлері бар жүйені сипаттайды. Мұндай жүйелер үшін олардың барлық термодинамикалық ішкі және сыртқы параметрлері деп конондық үлестіру ықтималдықтарының ансамбльдері бойынша орташаландырылған физикалық шамаларды айтады. Ансамбльдің бірі ретінде барлық мүмкін болатын күйлерінің бірінде тұрған макроскопиялық жүйенің өзін алады. Сонда кез келген физикалық шаманың канондық үлестіру бойынша орташасы

$$\vec{L} = \sum_i W_i L_i$$

$L_i$  – физикалық шаманың i-күйіндегі мәні. Сумма жүйенің мүмкін болатын барлық күйлері бойынша алынады. Сөйтіп жүйенің барлық кванттық күйлері бойынша канондық орташаланған физикалық шама мынаған тең:

$$L(\vec{E}) = \frac{\sum_{E_i} L(E_i) e^{-E_i/kT} \Omega(E_i)}{\sum_{E_i} e^{-E_i/kT} \Omega(E_i)} \quad (4.1.2)$$

Классикалық статистикада физикалық шамалардың орташа мәні осыған ұқсас канондық үлестіру бойынша есептеледі. Орташа шамалардың бәрі жалпыланған координаттар мен жалпыланған импульстер бойынша анықталады:

$$\overline{L(q, p)} = \frac{\int L(q, p) e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dq dp}{\int e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dq dp} \quad (4.1.3)$$

Жоғарыда көрсетілген формулалардың көмегімен жүйелерді сипаттайтын барлық шамалардың орташа мәндерін табуға болады. Мысалы, классикалық жүйенің ішкі энергиясының орташа мәні былайша өрнектеледі:

$$U = \overline{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma} \quad (4.1.4)$$



Термодинамикалық шамалардың арасындағы түрлі байланыстарды біле отырып статистикалық физика теңдеулерін қолданып басқада жүйе сипаттамаларын иабу үшін бір немесе екі ғана термодинамикалық функцияларды анықтаған жеткілікті. Мысалы, жүйенің энтропиясын табу үшін белгілі Больцман формуласын пайдаланып, жүйенің температурасы мен сыртқы параметрлерін тұрақты ұстап оны жүйені энергиясы бойынша орташалау керек:

$$S = k \ln \overline{\Omega(E)} = k \frac{\sum_E \ln \Omega(E) e^{-E/kT} \Omega(E)}{\sum_E e^{-E/kT} \Omega(E)} \quad (4.1.5)$$

Бұл жерде  $\Omega$  –ның логарифмін орташаламай-ақ тек энергияның  $\overline{E}$  тапсақ жеткілікті. Өйткені канондық үлестірудегі энергияның орташасы энергияның ең ықтимал мәнінен айырмашылығы өте аз, яғни  $\overline{E} \approx E_{e.b.}$ .

$$\text{Сондықтан} \quad S \approx k \ln \Omega(\overline{E}) = k \ln \Omega(U) \quad (4.1.6)$$

Макрожүйелер үшін термодинамика шамаларының осындай жуықтауы қазіргі заманғы тәжірибеде алынған олардың дәлдігімен жоғары.

Осымен біз тепе-теңдіктегі жүйелер статистикалық физикасының негізін сипаттап шықтық деп айтуымызға болады. Ендігі біздің жасайтын негізгі қызметіміз тек осы шыңнана біртіндеп түсу болып табылады, яғни кванттық және классикалық статистиканы түрлі макроскоптық процесстерге қолдану болып табылады. Тек мынаны есте сақтауымыз керек: физикалық жүйелердің сипаттамаларын олардың орташа мәндеріне сол уақытта ғана теңеуге болады, егер орташадан ауытқулар ескермейтіндей аз шама болса. Құрамында бөлшектер саны өте үлкен жүйелер үшін бұл жуықтау әруақытта орындалады.

Енді, осы статистикалық әдіс бойынша тәжірибеде өлшенетін барлық термодинамикалық макро шамалардың бәрін тек статистикалық қосынды арқылы өрнетелетінін көрсетелік.

Ол үшін, ең алдымен, статистикалық қосындының логарифмінен температура бойынша туынды алайық:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{kT^2} \frac{1}{Z} \sum_E E \Omega(E) e^{-E/kT}$$

Осы тепе-теңдікті пайдаланып жүйенің ішкі энергиясын мына түрде жазатын боламыз:

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (4.1.7)$$

Энтропияны статистикалық қосынды арқылы өрнектеу үшін (4.1.6) формуланы пайдаланамыз. Энергияның орташа мәні  $\overline{E} = U$  канондық үлестірудегі энергияның ең ықтимал мәнінен айырмасы өте аз екенін пайдалансақ:

$$Z \approx e^{-U/kT} \Omega(U),$$

Сонда осы  $Z$  үшін жазылған формуладағы қосындыны жуық шамамен алып тастауымызға болады. Сонда бұл формуладан:

$$\Omega(U) \approx Z e^{U/kT}$$

тауып (4.1.6)-теңдігі арқылы энтропияны жуық шамамен мына түде жазуға болады.

$$S = U/T + k \ln Z \quad (4.1.8)$$

Бұл формуланы барлық жағдайда қолдана беруге болады. Өйткені осы теңдік бойынша табылған макропараметрлер мәндерінің дәлдігі осы заманғы тәжірибеде табылған мәндерінің дәлдігінен кем емес.

Бос энергияны да  $Z$  арқылы өрнектеу қиын емес.

$$F = U - TS = -kT \ln Z \quad (4.1.9)$$

Жалпыланған күшер де  $Z$  арқылы жазылады:

$$\Lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_T = kT \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z \quad (4.1.10)$$

Егер сыртқы параметр  $\lambda$  ретінде көлемді алсақ, онда

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (4.1.11)$$

Осылайша зерттеп отырған жүйеміздің күй теңдеуін табуымыз қиын емес.

Сөйтіп термодинамикалық шамалардың бәрі статистикалық физикада  $Z$  арқылы өрнектеледі. Олай болса кез келген бір жүйені толығымен зерттеу үшін сол жүйенің статистикалық қосындысын таба алсақ, сонда жүйені сипаттайтын барлық физикалық функциялар мен параметрлерді табу оңай.

Енді, (4.1.8) теңдігін пайдаланып энтропияның толық дифференциалын табайық. Бұл жерде  $Z$  температура  $T$  және барлық сыртқы параметрлерге  $\lambda$  тәуелді функция:

$$dS = -\frac{1}{T^2} U dT + \frac{1}{T} dU + k \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) dT + k \frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln Z) d\lambda$$

Бұрын табылған (4.1.7) мен (4.1.8) теңдіктерге сүйеніп, бұл теңдікті мына түрге келтіреміз:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\Lambda}{T} d\lambda \quad (4.1.12)$$

Ал, бұл-термодинамиканың 1-және 2- бастамаларын біріктіретін негізгі теңдік. Сөйтіп біз термодинамика заңдарын статистикалық әдіспен тауып, дәлелдеп оырмыз.

Жоғарыдағы (4.1.7) мен (4.1.8) қаыстарының көмегімен және осыларға сәйкес басқа термодинамикалық формулалар арқылы барлық ішкі параметрлердің бәрі статистикалық қосынды  $Z$  пен оның туындылары арқылы өрнектеледі. Сөйтіп барлық микрокүйлер бойынша алынаын қосындыны дәл табу, ең болмағанда жуықтап шығару макрожүйелерді зерттеудің ең басты мәселесі болып табылады. Бірақ, бұл мәселені кейбір қарапайым ғана жүйелер үшін толық орындап шығуға болады. Оның себебі  $Z$  функциясының макрожүйелердің құрамындағы микробөлшектер құрылымымен тығыз байланыстылығында. Оны біз осы келесі параграфтарда көреміз.

## 4.2. Бөлшек саны айнымалы жүйелер үшін Гиббстің канондық үлестіруі.

Гиббстің канондық үлестіруін бөлшек санын өзгертіп отыратын жүйелер үшін жалпы түрге келіреміз. Зерттеп отырған жүйеміз өзі орналасқан термостатпен тек энергиясы бойынша ғана емес бөлшектеріменде алмасып жатыр делік. Осылай алмасудың өзі де бейберекет түрінде болып жатсын. Толық комплекс жүйе тұйық және термодинамикалық тепетендік күйде, ондағы бөлшектердің толық саны  $N$ , толық энергия  $E$  сақталады, және толық жүйенің температурасы, сыртқы параметрлері өзгермейді деп есептейік.

Осындай жағдайлардағы канондық үлестірулерді шығару бөлшек саны өзгермейтін жүйенің үлестіруін шығарумен өте ұқсас болады. Өйткені бұл жүйеде зерттеліп жатқан жүйелермен термостаттық өзара әсерлесуі әлсіз деп есептеледі. Сондықтан, термодинамикалық тепе-теңдік жағдайда жүйенің берілген күйінің болу ықтималдығы толығымен оның энергиясы  $\mathcal{E}$  мен және бөлшек саны  $n$  мен анықталады. Термостатпен зерттелетін жүйе өзара квазитәуелсіз.

Микроканондық үлестіруді бүкіл тұйық жүйелер комплексіне қолдансақ, зерттеп жатқан жүйеміздің энергиясы  $\mathcal{E}$ , бөлшек саны  $n$  ге тең күйінің жасалу ықтималдығы тұйық комплекстің микрокүйлерінің мөлшеріне пропорционал, ол квазитәуелсіз екі бөліктің статистикалық салмақтарының көбейтіндісіне пропорционал:

$$W(\mathcal{E}, n) \sim \Omega(\mathcal{E}, n)\Omega_T(E - \mathcal{E}, N - n)$$

мұндағы  $\Omega_T$ -термостаттың күй мөлшері. Сонда толық комплекстің микрокүйлерінң толық саны мына қосындыға тең:

$$\sum_{\mathcal{E}, n} \Omega(\mathcal{E}, n)\Omega_T(E - \mathcal{E}, N - n)$$

Сондықтан нормаланған канондық үлестіруді былай жазуға болады:

$$W(\mathcal{E}, n) = \frac{\Omega(\mathcal{E}, n)\Omega_T(E - \mathcal{E}, N - n)}{\sum_{\mathcal{E}, n} \Omega(\mathcal{E}, n)\Omega_T(E - \mathcal{E}, N - n)} \quad (4.2.1)$$

Бұл ендіктегі термостатты сипаттайтын параметрлерден құтылу үшін  $\Omega_T$  – ны Тейлор қатарына жіктейміз. Ол үшін, алдымен, мынадай қосымша функция енгізейік:

$$\sigma(E - \mathcal{E}, N - n) = \ln \Omega_T(E - \mathcal{E}, N - n)$$

Мұндағы  $\mathcal{E} \ll E, n \ll N$  деп есептесек,  $\sigma$  – ны Тейлор қатарына жіктеп, бірінші жуықтаумен шектелгенде

$$\sigma(E - \mathcal{E}, N - n) = \sigma(E, N) - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \mathcal{E} - \frac{\partial \sigma}{\partial N} n + \dots$$

Мынадай белгілеулер енгізіп:

$$\beta = \frac{\partial \sigma}{\partial E}; \gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial N}$$

(4.2.1) теңдігін былайша көшіріп жазамыз.

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)e^{-\beta\varepsilon - \gamma n}}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n)e^{-\beta\varepsilon - \gamma n}} \quad (4.2.2)$$

Осы формуладағы енгізілген  $\beta, \gamma$  – параметрлерінің физикалық мәнін табу үшін энтропия  $S$  пен жүйе күйлерінің мөлшері  $\Omega$ -ны байланыстыратын Больцман формуласын еске түсірсек:

$$S = k \ln \Omega, \text{ сонда } \sigma(E, N) = \frac{1}{k} S(E, N)$$

теңдігін абамыз. Бөлшек саны айнымалы жүйе үшін термодинамиканың негізгі теңдігін

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\Lambda}{T} d\lambda - \frac{\mu}{T} dN$$

пайдаланып жоғарыдағы параметрлерді мына түрде өрнектейміз:

$$\beta = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{kT}; \quad \gamma = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT}$$

Олай болса Гиббстің канондық үлестіруін бөлшек саны айнымалы жүйе үшін мына түрде жазамыз.

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}\right)}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}\right)} \quad (4.2.3)$$

Бұл теңдікті кейде үлкен канондық теңдеу деп атайды. Ықтималдық формуласындағы нормалау жинағын енді үлкен статистикалық қосынды деп атаймыз.

$$\Phi = \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}\right) \quad (4.2.4)$$

Термодинамикалық шамалардың статистикалық орташа мәндері, енді, осы үлкен қосынды арқылы анықталатынын көреміз. Ол шамалардың бәрі белгілі бір температура мен белгілі бір химиялық потенциал арқылы сипатталады.

Үлкен канондық үлестіруді жалпы алғанда жеке бөлшектер үшін де қолдануға болады., егер бөлшекті жүйенің бір жекелеген әлсіз байланысқан мүшесі ретінде қарастырсақ. Сол кездегі  $T$  мен  $\mu$  – параметрлері ермостаттвң құрамына енетін микробөлшектер жиынтығының сипаттамасы.

Физикалық шамалардың орташа мәнін  $\Phi$  арқылы табу, бұрынғы  $Z$  арқылы жазудан айырмасы көп емес. Мысалы жүйенің толық ішкі энергиясы мен толық бөлшектер саны былайша өрнектеледі:

$$\left. \begin{aligned} U &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Phi + \mu N \\ N &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Phi \end{aligned} \right\} \quad (4.2.5)$$

Бұл өрнекті табу өте оңай.

Үлкен канондық үлестіру физикалық ауысулар, дене беттерінде болатын құбылыстар, әсіресе микробөлшектердің саны ауыспалы күйлері тәрізді көптеген физикалық мәселелерді шешуде кеңінен қолданылады.

Сөйтіп, берілген жүйені сипаттайтын барлық физикалық шамалармен термодинамикалық функциялар не статистикалық қосынды  $Z$  арқылы не үлкен статистикалық қосынды  $\Phi$  арқылы өрнектелетінін көрдік. Ал, температура, қысым, энтропия тәрізді шамалар бос энергиядан алынған туындылар арқылы жазылатынын термодинамикаға арнаған өткен тарауда берілген.

Осылай тепе-теңдік күйдегі жүйелер үшін статистикалық физиканың негізі құрылды деп есептейміз. Енді теорияны түрлі жүйелер қасиеттерін зерттеуге қолдануды бастаймыз.

## V-тарау КВАНТТЫҚ АЙНЫҒАН ГАЗДАРДЫҢ СТАТИСТИКАСЫ

### 5.1 Ферми-Дирак және Бозе-Энштейн үлестірулері

Әуелі басынан-ақ статистикалық теорияның мазмұнына жүйенің құрамына енетін бөлшектердің кванттық қасиеттерін енгізе бастадық. Мысалы, бөлшек энергияларының дискреттілігін канондық үлестіруде есепке алдық. Бірақ кейбір кванттық ерекшеліктерді теорияға анық түрде кіргізгеніміз жоқ. Мысалы, макрожүйенің микрокүйлерінің санын есептегенде бөлшектерді өзара ажыратуға болмайтын тепе-теңдігін есепке анық түрде алу керек еді.

Квант механикасының принциптері бойынша бөлшектердің бір ғана түрінен жасалған макрожүйені алсақ (электрондар, протондар, нейтрондар, атомдар, молекулалар, т.б) олар қасиеттері жағынан өзара бірдей ғана емес, оларды бір-бірінен ажыратуға болмайды. Соның салдарынан жүйенің екі бірдей бөлшегін орын ауыстырудан ғана туған екі күйінің бір бірінен ешқандай айырмасы жоқ деп есептелді. Мұндай күйлерді квант теориясында бір ғана күй деп есептейді. Осындай бірдей бірдей бөлшектерден құралған жүйенің бір бөлшегіне квант сандарының белгілі бір  $\alpha$  тән, ал 2-бөлшекке  $\beta$ -жиыны тән деп айтуға болмайды. Шындығында жүйенің барлық бөлшектерінің ішінде әйтеуір біреуіне кванттық санның  $\alpha$ -жиыны, кез келген тағы біреуіне  $\beta$ -жиыны сәйкес келеді деп айтқан дұрыс болады. Берілген бір кванттық күй дәл осы бөлшекке ғана тән деген дұрыс емес. Ал классикалық механикада бөлшектер қанша бірдей болғанмен оларды орналасқан орны немесе траекториясы бойынша ажыратуға болады. Сондықтан классикалық статистикада бөлшектерді өзара толығымен тепе-тең ажыратуға болмайды деп айту дұрыс емес деп есептейді. Бөлшектерді ажырата алмаудың себебіне кванттық физиканың квазиклассикалық формуласында  $\frac{1}{N!}$  деген көбейтінді бар.

Кванттық бөлшектер екі түрге бөлінеді-фермиондар-спиндері жартылай бүтін  $\hbar$ -тан тұратын бөлшектер және бозондар-спиндері  $\hbar$ -қа тең бөлшектер. Осындай бірдей бөлшектерден құралатын жүйелерде өзара тікелей әсерлесу күштерінен басқа осы тепе-теңдіктің себебінен туатын айрықша әсерлесу күші бар. Оны алмаса әсерлесу деп атайды. Соның себебінен, яғни толқындық функцияларының антисимметриялық қасиеттерінен туатын алмаса әсерлесуден екі бөлшектің бірдей күйде тұруына кедергі жасайтын күш бар. Мұны кейде Паули принципі деп атайды.

Өрістердің кванттық теориясында табиғаттың өте маңызды бір заңы дәлелденеді. Ол заң бөлшектердің спинін статистиканың түрімен байланыстырады. Фермиондар Ферми-Дирак статистикасына, бозондар – Бозе-Энштейн статистикасына бағынады. Гиббстің канондық үлестіруін пайдаланып осы кванттық үлестіруді жеке молекулаларға қолдана беруге болатынын көрдік. Алмаса әсерлесудің себебінен жеке бозонға Гиббс үлестіруін тікелей қолдануға мүмкіндік жоқ. Бірдей бозондар үшін ең кіші ішкі жүйе ретінде бір күйге орналасқан барлық бозондар жиынтығын алуға тура келеді. Оның үстіне кванттық үлестірулерді табу үшін қарастыратын ішкі жүйеміз термостатпен энергиямен ғана емес, бөлшек санымен де алмасып отыратынын еске алып,  $\alpha$ -күйге орналасатын бөлшектердің орташа санын есептеп табайық. Ол үшін Гиббстің үлкен канондық үлестіруін пайдаланамыз. Оны  $\alpha$ -күйінде тұрған газ атомдарына қолданамыз. Газдың басқа бөлігіндегі көпшілік атомдар термостат рөлін атқарады. Берілген ішкі жүйенің  $n$  – бөлшегі, энергияның  $\mathcal{E}$  мәнін алу ықтималдығы мынаған тең:

$$W(\mathcal{E}, n) = \frac{\Omega(\mathcal{E}, n) e^{\frac{\mu n - \mathcal{E}}{kT}}}{\sum_{\mathcal{E}, n} \Omega(\mathcal{E}, n) e^{\frac{\mu n - \mathcal{E}}{kT}}}.$$

$\alpha$ -күйдегі бөлшектердің әрқайсысының энергиясы  $\varepsilon_\alpha$  деп алсақ ішкі жүйенің толық энергиясы  $\varepsilon = n\varepsilon_\alpha$ . Барлық  $N$  бөлшектің кез келген  $n$  бөлшек құрамына енуі мүмкін. Ең бастысы  $n$  бөлшектер құраған ішкі жүйе бір  $\alpha$  күйде орналасып отыр деп есептейміз. Сондықтан бұл жүйе күйі айныған емес, яғни  $\Omega(\varepsilon, n) = \Omega(n) = 1$ . Сонда

$$W(\varepsilon, n) = W(n) = \ell^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} / \sum_n \ell^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}. \quad (5.1.1)$$

Бұл үлестірудегі үлкен статистикалық қосынды

$$\Phi = \sum_n \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n\right).$$

Сонда  $\alpha$ -деңгейіндегі бөлшектердің орташа саны (4.2.5) теңдігі бойынша анықталады.

$$\begin{aligned} \bar{n}_\alpha &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n\right) = \\ &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n x^n, \quad x = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}\right). \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

Қосындыны есептеу үшін ішкі жүйенің бөлшек санының өзгеру шектерін білу керек. Төменгі шек нөл екендігі белгілі. Ал жоғары шек жүйенің құрамында қандай бөлшектер (фермиондар ма, бозондар ма) бар екендігіне байланысты.

Егер жүйені құрайтын бөлшектер фермиондар болса, онда жүйенің әр жеке күйінде бір ғана бөлшек орналасуы тиіс. Сонда

$$\begin{aligned} \bar{n}_\alpha &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^1 x^n = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + \ell^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}\right). \\ \bar{n}_\alpha &= \frac{1}{\left(\ell^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1\right)}. \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

Осы формуланы Ферми үлестіруі деп атайды. Жүйелердің осы үлестірумен сипатталуына Ферми-Дирак статистикасы деген ат берілген.

Ал қарастырып отырған жүйеміз бозондардан құралған болса, онда кез келген бір күйде бозондардың көп мөлшері орналасуы мүмкін, бәрі бір күйде орналасуына кедергі жоқ,  $n_{\max} = N$ .

Ал  $N \gg 1$  болған жағдайда (5.1.2) формуласының жоғарғы шегі үшін  $n_{\max} = \infty$ -ді алуымызға болады. Әрине, бұл жағдайда, қосындысы  $\sum_n X^n$  жинақы үшін  $X < 1$  шарты орындалу керек. Әр бөлшектің энергиясы  $\varepsilon_\alpha > 0$ . Олай болса (5.1.2) формуласындағы  $\mu \leq 0$  теріс сан болуы керек.  $\mu$ -дің мәні нөлден аспауы керек. Бұл шарт әрқашан орындалатынын кейінірек көреміз. Сондықтан  $n$  үлкен сан болғандағы қатардың мүшесінің қосатын үлесі көзге ілместей аз.

Бозондар үшін (5.1.2) формуласында шексіз мүшесі бар қатар аламыз. Ол қатар геометриялық прогрессия екенін де көріп отырмыз. Қатардың қосындысы табайық.

$$\sum_{n=1}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\alpha}}{kT}\right)}.$$

Бұдан Бозе жүйелердің үлестіруін шығарамыз:

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu}{kT}\right) - 1\right)}. \quad (5.1.4)$$

Бұл жерде мынаны атап өткен жөн. Мұндағы  $\bar{n}_{\alpha}$  - энергиясы,  $\varepsilon_{\alpha}$  - әр деңгейдегі бөлшектердің орташа саны. Мұндай деңгей бірнеше рет айныған болуы мүмкін, яғни энергетикалық  $\varepsilon_{\alpha}$  деңгейінің статистикалық салмағы  $\xi(\varepsilon_{\alpha})$  -ға тең. Олай болса осындай айныған деңгейлерде орналасқан бөлшектер толық санын былайша табамыз:

$$n(\varepsilon_{\alpha}) = \bar{n}_{\alpha} \xi(\varepsilon_{\alpha}).$$

Практикалық есептеулерде  $n(\varepsilon_{\alpha})$  - санының орнына энергиялары  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$  - ның арасында жатқан деңгейлердегі бөлшектер санын білген дұрыс. Оны мына түрде жазамыз:

$$dn(\varepsilon) = \frac{d\xi(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1}. \quad (5.1.5)$$

Мұндағы «+» Ферми үлестіруіне «-» Бозе үлестіруіне сәйкес.  $d\xi(\varepsilon)$  - энергиясы  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$  - ның арасында жатқан бір бөлшектің кванттық күйлер саны. Бұл жерде энергетикалық деңгейлер өте тығыз орналасқан, сондықтан энергияның өзгерісі үздіксіз деуге болады. Сөйтіп бозондар мен фермиондар қасиеттеріндегі айырмашылық сонша, олар түрліше статистикаға бағынады. Бұл статистикалардың негізгі айырмашылығы бөлшектердің кванттық күйлері арасында үлесу заңы.

## 5.2 Ферми және Бозе үлестірулері және Больцман принципі

Өткен параграфта біз Ферми және Бозе үлестіруді шығарудың ішкі мазмұнына көп көңіл бөлмей тек Гиббс үлестіруінен таптық.

Ферми және Бозе бөлшектерінің статистикалық қасиеттері түрліше екенін анықтап көрсету үшін оңай мысалдың көмегімен көпбөлшектерді ұяшықтарға ең ықтимал үлестіруін қарастырайық. Алдымен оны бозондарға қолданып көрейік  $i$ -жәшікті  $g_i - 1$  қалқаның көмегімен  $g_i$ -ұяшыққа бөлейік. Бірдей  $N_i$  бозондарды осы  $g_i$  ұяшықтарға мүмкін болатын түрлі топтармен орналастыру санын  $\Omega_i$  табайық. Бөлшектерді бір-бірінен ажыратуға болмайтын болса, орналастыру әдістері ұяшықтағы бөлшек сандарымен ғана ажыратылады. Орналастыру әдістері өзара, бөлшектерді ұядан ұяға немесе қалқаларды ауыстырумен ажыратылады. Бозондарды қарастырып жатқанда әр күйдегі (әр ұяшықтағы) бөлшек саны шектелмеуі тиіс. Егер  $N_i$  мен  $g_i$  сандары тұрақты болса,  $N_i$  бөлшекті  $g_i$  ұяшыққа үлестіру саны өте көп. Әр үлестіру жеке алынған жүйенің белгілі бір микрокүйін береді. Осылай бір үлестіріп алған соң бөлшектердің бәрін мүмкін болатын алмастырудың бәрін жасауымыз керек. Оның саны  $N!$ . Сол тәрізді қалқанның барлығын да  $(g_i - 1)!$  рет алмастырамыз. Сонда, қалқандар мен бөлшектерден құралған  $N_i + g_i - 1$  объектінің толық алмастыруын жасаймыз:  $(N_i + g_i - 1)!$ . Жүйеде болатын жаңа үлестіру тек бір шарды және бір қалқанды бірденінен орын ауыстырудан туады. Ал, егер, тек шарларды



ғана немесе қалқандарды ғана алмастырсақ, одан жаңа үлестіру (жаңа күй) тумайды. Сонда берілген жүйенің толық алмастырудан туған үлестіру саны (яғни толық микрокүй саны) мынаған тең:

$$\Omega_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (5.2.1)$$

Осындай әрқайсысын  $g_i$  ұяшыққа бөлетін көп жәшік бар, және әр жәшікте  $N_1, N_2, \dots$  бозондарды жоғарғыдағыдай барлық әдіспен орналастырсақ, сонда барлық  $N = \sum N_i$  бөлшектерді, барлық жәшіктегі толық ұяшықтар бойынша үлестірудің толық мүмкіндігі мынаған тең:

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (5.2.2)$$

Бізге керегі үлестірудің ішінде ең ықтимал үлестіруді табу керек. Ол үшін  $W$ -ның максимум мәнін табу керек. Бірақ, мұндағы әр  $N_i$  мен  $g_i$  өте үлкен сан болғандықтан  $\ln W$ -ның максимумын тапқан қолайлы.

Бұл жерде жоғарыда келтірілген Стрлинг формуласын (4.3.3) пайдаланамыз, өйткені  $N_i \gg 1$  және  $g_i \gg 1$ . Сонда

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \sum [\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!] \approx \\ &\approx \sum [(N_i + g_i - 1) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i]. \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

$\ln \Omega$ -функциясының максимумы энергия мен бөлшек санының сақталу заңынан шығатын шарттарды қанағаттандыруы тиіс:

$$\sum_i N_i = N, \quad \sum_i \varepsilon_i N_i = U.$$

Экстремумның болу шарты осы функциялардың толық дифференциалын нөлге теңеуден табылады:

$$\begin{aligned} \sum \{ \ln(N_i + g_i) - \ln N_i \} dN_i &= 0, \\ \sum dN_i &= 0, \quad \sum \varepsilon_i dN_i = 0. \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

Әрбір  $dN_i$ -ге салынған шектеу шартын есепке алу үшін Лагранждың көбейтінділер әдісі бойынша (5.2.4) қосымша шарттың біріншісін  $\gamma$ -ға, екіншісін  $\beta$ -ға көбейтіп үш теңдікті қосамыз. Сонда

$$\sum \left\{ \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} + \gamma + \beta \varepsilon_i \right\} dN_i = 0. \quad (5.2.5)$$

Мұндағы  $dN_i$ -дің бәрі өзара тәуелсіз болғандықтан, алдындағы коэффициенттерін нөлге теңейміз:

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(-\gamma - \beta\varepsilon_i) - 1}. \quad (5.2.6)$$

Сөйтіп, бір кванттық күйге сәйкес келетін бөлшектер орташа саны

$$\bar{n}_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(-\gamma - \beta\varepsilon_i) - 1}. \quad (5.2.7)$$

Осы өрнек Бозе-Энштейн үлестіруі деп аталады.

Енді Ферми-Дирак үлестіруін табайық. Бұл кезде жүйе фермиондардан құралады. Паули принципі бойынша әрбір кванттық күйде (әрбір ұяшықта) бір бөлшектен ғана орналасуы тиіс. Сонда  $N_i$  бірдей бөлшектерді  $g_i$  ұяшықтарға орналастырғанда әр ұяшықта бірден артық бөлшек болмауы тиіс. Осылай орналастырудың неше әдісі бар деген сұраққа жауап беруіміз керек. Бұл жерде  $g_i \geq N_i$ . Бұл мәселенің жауабын мына түрде жазамыз:

$$\Omega_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (5.2.8)$$

Бұл жерде де не тек бөлшектерді, немесе тек ұяшықтарды ғана алмастырудан жаңа үлестіру тумайды. Өйткені алғашқы үлестіруде  $N_i$ - біреуден толтырылған ұяшықтар саны, ал  $(g_i - N_i)!$  бос ұяшықтар. Басқа үлестіруді алу үшін ұяшықтарды алмастыру ғана керек. Ал бос ұяшықтарды өзара немесе толтырған ұяшықтарды өзара ауыстырғаннан жаңа үлестіру алмаймыз.

Фермион газының толық микрокүйлерін табу үшін барлық жәшіктегі үлестірулердің көбейтіндісін жазуымыз керек. Бұл ықтималдықтардың өзара тәуелсіздігінен туындайды. Сөйтіп

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (5.2.9)$$

$$\ln \Omega = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)]. \quad (5.2.10)$$

Тағы да  $\ln \Omega$  максимумын және (5.2.4)-тегі қосымша шарттарды пайдаланып, мына өрнектерді табамыз:

$$d\Omega = [-\ln N_i + \ln(g_i - N_i) + \gamma + \beta\varepsilon_i] dN_i = 0. \quad (5.2.9')$$

$$\left. \begin{aligned} N_i &= \frac{g_i}{\exp(-\gamma - \beta\varepsilon_i) + 1} \\ \bar{n}_i &= \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(-\gamma - \beta\varepsilon_i) + 1} \end{aligned} \right\}. \quad (5.2.10')$$

Ферми үлестіруінің Бозе үлестіруінен айырмасы 1-дің алдындағы таңба ғана. Ферми және Бозе газдың толық ішкі энергиясы:

$$U = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp(-\gamma - \beta \varepsilon_i) \pm 1}. \quad (5.2.11)$$

Табылған статистикалық үлестірулердің физикалық мазмұнын толығырақ түсіну үшін  $\gamma$  және  $\beta$  параметрлерінің физикалық мәнін анықтап алу керек. Ол үшін статистикалық физикадағы Больцманның энтропия туралы постулатын еске түсірейік.

Термодинамикада феноменологиялық жолмен анықталған энтропия ұғымымен  $\ln \Omega$  функциясының арасында үлкен ұқсастық бар.

Біріншіден, термодинамикалық энтропия мен  $\ln \Omega$  аддитивті функциялар. Егер қарастырып отырған жүйемізді бірнеше бөліктерге бөліп көрсек, онда толық жүйені сипаттайтын екі функция да бөліктерді сипаттайтын функциялар қосындысына тең. Яғни  $S = S_1 + S_2 + \dots$ ,  $\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 + \dots$

Екіншіден, егер жүйе өзінің тепе-теңдік күйіне келгенде термодинамикалық энтропияда  $\ln \Omega$  -да өздерінің максимал мәндеріне ұмтылады.

Осы аргументтердің негізінде мынандай постулат жасауға болады: термодинамикада анықталған энтропия мен  $\ln \Omega$  шамасы бір-біріне пропорционал болу керек. Олардың бір-бірінен айырмасы тұрақты коэффициент ғана, оны Больцман тұрақтысы деп атаған  $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ , яғни  $S = \kappa \ln \Omega$ .

Жүйе энтропиясы тепе-теңдік күйде өзінің максимал мәніне ұмтылатыны белгілі. Басқа жағдайларда энтропия ұлғайып отырып жүйе өзінің ықтималдығы аз күйінен ең ықтимал күйіне ауысуға ұмтылып отырады.

Осы постулатты пайдаланып  $\gamma$  мен  $\beta$  параметрлерінің мәндерін табайық. Олардың сан мәні (5.2.10) мен (5.2.11) нормалау шартынан табылады.

Бозе газдың тепе-теңдік күйі үшін энтропияның мәніне,  $N_i$ -дің,  $\ln \Omega$  мәндерін (5.2.6) және (5.2.3)-ті қоямыз:

$$S = \kappa \sum_i \left\{ \frac{g_i x_i}{x_i - 1} \ln \frac{g_i x_i}{x_i - 1} - \frac{g_i}{x_i - 1} \ln \frac{g_i}{x_i - 1} - g_i \ln g_i \right\}.$$

Мұндағы  $x = \exp(-\gamma - \beta \varepsilon_i)$

Аздаған түрлендіруден кейін

$$\begin{aligned} S &= \kappa \sum_i \left\{ -\frac{(\gamma + \beta \varepsilon_i) g_i}{x_i - 1} + g_i \ln \left( 1 - \frac{1}{x_i} \right) \right\} = \\ &= -\kappa \gamma N - \kappa \beta U - \kappa \sum_i g_i \ln(1 - \exp(\gamma + \beta \varepsilon_i)) \end{aligned}$$

Бұл жерде (5.2.10) мен (5.2.11) пайдаландық.

Дәл осы тәрізді Ферми газы үшін (5.2.9') және (5.2.6)-ны пайдаланып энтропия функциясын жазамыз:

$$\begin{aligned} S &= \kappa \sum_i \left\{ g_i \ln g_i - \frac{g_i}{x_i + 1} \ln \frac{g_i}{x_i + 1} - \frac{g_i x_i}{x_i + 1} \ln \frac{g_i x_i}{x_i + 1} \right\} = \\ &= \kappa \sum_i \left\{ -\frac{(\gamma + \beta \varepsilon_i) g_i}{x_i + 1} + g_i \ln \left( 1 + \frac{1}{x_i} \right) \right\} = \\ &= -\kappa \gamma N - \kappa \beta U + \kappa \sum_i g_i \ln(1 + \exp(\gamma + \beta \varepsilon_i)) \end{aligned}$$

Энтропияның Бозе және Ферми газдар үшін формулаларын біріктіріп мына теңдікті аламыз:

$$S = -\kappa\gamma N - \kappa\beta U \pm \sum_i g_i \ln(1 \pm \exp(\gamma + \beta\varepsilon_i)). \quad (5.2.12)$$

Мұндағы «+» таңбасы фермиондар, «-» таңбасы бозондар үшін. Бір жағынан (5.2.3) пен (5.2.10) формулалары мен екінші жағынан (5.2.12) формуласының арасында үлкен айырмашылық бар екенін ескеру керек. (5.2.2) мен (5.2.9) формулалары газ энтропиясын кез келген күйлерінде анықтаса. (5.2.12) формуласы газдың тек тепе-теңдік күйіндегі энтропияның максимальды мәнін ғана анықтайды. Тепе-теңсіздік күйдің энтропиясы күйлерді толтыру функциясының  $n_i$  шексіз жиынтығы  $N_i = g_i n_i$  мен  $U_i = g_i n_i \varepsilon_i$ -дың функциясы. Ал тепе-теңдік күйдің энтропиясы тек екі  $\gamma$  мен  $\beta$  параметрлері арқылы ғана анықталады.

Енді  $\alpha$  мен  $\beta$  ның физикалық мәнін анықтау үшін энтропияның толық дифференциалын (5.2.12) формула бойынша тауып оның термодинамикадағы  $dS$  өрнегімен салыстырамыз. Әрқашан  $\varepsilon_i = const$ ,  $g_i = const$  дей отырып (5.2.12) теңдікті бір рет  $\gamma$ -бойынша,  $\beta = const$  болғанда, тағы да бір рет  $\beta$ -бойынша,  $\gamma = const$  болғанда дифференциалдаймыз.

Егерде сыртқы өрістер (электр, магнит, гравитация, т.б) жоқ болса энергия деңгейі  $\varepsilon_i$  және оны құраушы еселігі  $g_i$  газ орналасқан көлемге ғана байланысты, яғни  $V$ -ға. Ал егер сыртқы өрістер бар болса энергия деңгейлері басқа сыртқы параметрлерге, мысалы өріс кернеулігіне байланысты. Сыртқы өріс жоқ болсын. Онда  $\varepsilon_i = const$ ,  $g_i = const$  шарттары  $V = const$  деген шартпен эквивалентті.

$$\text{Сонда } \left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\gamma V} = -\kappa \left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\gamma V} - \kappa U + \kappa \beta \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right) - \sum_i \frac{\kappa g_i \varepsilon_i}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_i} \pm 1}$$

(5.2.11) теңдігінің негізінде мынаны табамыз:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\gamma V} = -\kappa \gamma \left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\gamma V} - \beta \kappa \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\gamma V}. \quad (5.2.13)$$

Осы тәрізді (5.2.11) қолданып мынаны жазамыз:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{\beta V} &= -\kappa N - \kappa \left( \frac{\partial N}{\partial \gamma} \right)_{\beta V} - \beta \kappa \left( \frac{\partial U}{\partial \gamma} \right) + \sum_i \frac{\kappa g_i}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_i} \pm 1} = \\ &= -\lambda \kappa \left( \frac{\partial N}{\partial \gamma} \right)_{\beta V} - \beta \kappa \left( \frac{\partial U}{\partial \gamma} \right)_{\beta V}. \end{aligned} \quad (5.2.14)$$

Енді (5.2.13) теңдігін  $d\beta$ -ға және (5.2.14)-ті  $d\gamma$ -ға көбейтіп, екеуін қосып мынаны табамыз:

$$dS_V = -\gamma dN - \beta dU. \quad (5.2.15)$$

Табылған (5.2.15) өрнекті термодинамиканың негізгі теңдігі  $dU = TdS - PdN + \mu dN$  - мен салыстырсақ. Мұны изохоралық процесске қолдансақ, сонда

$$dS_{(v)} = -\frac{\mu}{T} dN_{(v)} + \frac{1}{T} dU_{(v)}.$$

Салыстыру мынаны көрсетеді:

$$\gamma = \frac{\mu}{\kappa T}; \beta = -\frac{1}{\kappa T}. \quad (5.2.16)$$

Сөйтіп, Ферми және Бозе үлестіруін былайша жаза аламыз:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{\kappa T}\right) \pm 1}. \quad (5.2.17)$$

Тағыда «+» таңба фермионға, «-» таңба бозонға тән. Осылай Бозе-Энштейн статистикасы мен Ферми-Дирак статистикасы бөлшектерді кванттық күйлері бойынша үлестру заңымен ажыратылатынын көрдік. Формуладағы 1-дің алдындағы таңба үлестіру заңдылығын және одан шығатын салдарды түбегейлі өзгертіп жібереді.

Мына нәрсеге ерекше көңіл бөлген жөн. Статистикалық физикадағы химиялық потенциал бір бөлшектің қасиеті, ал термодинамикада  $\mu$  газдың бір молінің қасиеті. Сондықтан  $\mu_{терм.} = N_A \mu_{стат.}$ . Термодинамикалық потенциал  $G$ , бос энергия  $F$ -тің арасындағы қатыстарды пайдаланып  $G = \mu N$ ;  $F = U - TS = G - PV$  мынандай теңдік аламыз:

$$\frac{F - G}{\kappa T} = \pm \sum_i g_i \ln \left( 1 \mp \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{\kappa T} \right) \right). \quad (5.2.18)$$

Бұдан Бозе және Ферми газдар үшін күй тендеуін жазамыз:

$$PV = \mp \kappa T \sum_i g_i \ln \left( 1 \mp \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{\kappa T} \right) \right). \quad (5.2.19)$$

Бұл қатыстың оң жағы оң шама, өйткені жоғарғы таңбаларда алғанда Бозе жүйелері үшін логорифм теріс.

Сөйтіп, Бозе-Энштейн Ферми-Дирак үлестірулері және бөлшек саны мен толық энергияның сақталу заңын беретін қатыстарды былай өрнектейміз:

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{\kappa T}\right) \mp 1}. \quad (5.2.20)$$

$$\sum_i \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{\kappa T}\right) \mp 1} = N, \quad \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{\kappa T}\right) \mp 1} = U. \quad (5.2.21)$$

(5.2.21) теңдіктерінің біріншісін  $\mu$  химиялық потенциалдық бөлшек санымен температураға тәуелділігін беретін тендеу деп есептеу керек. Ал сол екі тендеу бірлесе отырып жүйенің толық ішкі энергиясының  $U$  бөлшек саны  $N$  мен температураға  $T$

тәуелділігін береді.

Егерде қарастырып отырған жүйеміз сыртқы өрісте орналасса, онда термодинамикалық функциялардың бәрі  $F, G, H, U$  өздерінің табиғи аргументтерінен басқа сыртқы өріс кернеуліктеріне де байланысты.

Сонымен Бозе-Энштейн, Ферми-Дирак және сондай-ақ Максвелл-Больцман үлестірулері идеал газдың ең ықтимал үлестірулері болып табылады. Бірақ бұл кезде газ термостатта орналасуы тиіс.

Практикалық есептеулерде көп жерде энергиясы  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$ -ның арасында жатқан бөлшектер саны  $dn(\varepsilon)$  – шамасын пайдаланады.

$$dn(\varepsilon) = \bar{n}_\varepsilon d\xi(\varepsilon) = \frac{d\xi(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1}. \quad (5.2.22)$$

Бұл формуланы қолданғанда энергеикалық деңгейлер өзара өте жақын орналасқаны сонша энергияны үздіксіз функция деуге болады.

### 5.3 Жүйе энергияның үздіксіз өзгеруі. Больцман үлестіруіне өту. Идеал газдың айну шарты

Кванттық идеал жүйелер үшін Бозе-Энштейн, Ферми-Дирак үлестіруін алдық. Олардағы кванттық айнымалылар дискретті түрде өзгереді деп есептеледі.

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_i \frac{\xi_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) \pm 1} \\ U &= \sum_i \frac{\varepsilon_i \xi_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) \pm 1} \end{aligned} \right\}. \quad (5.3.1)$$

Ал, классикалық физиканың көз қарасы бойынша барлық динамикалық шамалардың бәрі үздіксіз өзгереді.

Кванттық жүйелерде энергия деңгейі дискретті түрде өзгергенмен, олардың энергетикалық ара қашықтығы өте аз, әсіресе жоғары температурада олар өзара жақын орналасатын сонша энергияның үздіксіз өзгеруі деп есептегеннен жіберетін қателікті жоқ деуге болады.

Көпшілік жағдайда статистикалық үлестірулерді үздіксіздік түрде жазған жеткілікті және бұл көп есептеулерді оңайлататып жібереді. Бұл жағдайды үлестірулерді мына түрде жазамыз:

$$\left. \begin{aligned} N - \int dn_\varepsilon &= \int \bar{n}_\varepsilon d\xi(\varepsilon) = \int \frac{d\xi}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} \\ U &= \int \varepsilon dn_\varepsilon = \int \bar{n}_\varepsilon \varepsilon d\xi(\varepsilon) = \int \frac{\varepsilon d\xi}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} \end{aligned} \right\}. \quad (5.3.2)$$

Кванттық газдардың функцияларының ( $N, U$ , т.б.) химиялық потенциалға тәуелділігі өте күрделі. Ал Максвелл-Больцман үлестіруі бойынша табылған функциялардың тәуелділігі жойылып кетеді.

Кванттық үлестірулердің классикалық Максвелл-Больцмандық түріне өту шартын дәлірек тағайындайық. Егер (5.3.2) теңдіктерінде үлкен сан болса, кванттық үлестірулер Больцман үлестірулеріне ауысып кетеді, яғни ол кезде деңгейдегі бөлшектердің орташа санын былайша жазамыз:

$$\bar{n}_\alpha = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}\right). \quad (5.3.3)$$

Немесе (5.1.5) теңдік мына түрге енеді

$$dn(\varepsilon) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) d\xi(\varepsilon) N_0 \quad (5.3.4)$$

Сөйтіп (5.3.3) үлестіру классикалық Больцман үлестіруінің кванттық баламасы, яғни классикалық үлестірудің Максвелл-Больцман үлестіруін пайдаланудың қолайлық шартын (5.3.3) тексеру үшін химиялық потенциалды есептеп табайық. Ол үшін нормалау шартын және (5.3.3) алайық.

$$N = \int_0^\infty dn(\varepsilon) = e^{\mu/kT} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} d\xi(\varepsilon).$$

Бұдан  $\mu = -kT \ln \frac{1}{N} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} d\xi(\varepsilon) = -kT \ln \frac{1}{N} \xi V \left(\frac{m kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$  және мына теңдікті табамыз:

$$e^{-\mu/kT} = \frac{\xi V}{N} \left(\frac{m kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (5.3.5)$$

Сөйтіп Максвелл-Больцман үлесуін пайдалану орынды болу үшін қажет шарт:

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{m kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \gg 1. \quad (5.3.6)$$

Ал, егер  $\frac{\xi V}{N} \left(\frac{m kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \approx 1$  болса, онда классикалық идеал газ заңдары орындалмайды.

Осылайша кванттық ерекшелігіне байланысты газ қасиеттерінің өзгеруі газдардың айну шарты деп аталады. Ал егер

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{m kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \ll 1. \quad (5.3.7)$$

болғанда айну айрықша күшейе түседі, яғни классикалық статистиканың мұндай газға қолдануға тіптен болмайды. Оның басты себептері :

- а) газ тығыздығы үлкен ( $N/V$  үлкен сан);
- б) бөлшектер массасы аз;
- в) төменгі температура;
- г) осы аталған себептер қосындысы.

Мысалы үшін қарапайым атомдардан құралған газдар үшін (5.3.7) айну шартын

қарастырайық.  $\hbar, N/V \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$ ,  $m \approx 10^{-23} \div 10^{-24}$  сан мәндерін (5.3.7) ге қойсақ  $T \gg 10^{-1} \text{ К}$  болып шығады. Сөйтіп қарапайым газдар үшін, нормаль қысымды Максвелл-Больцман үлестіруі өте төменгі температурада, жақсы жуықтау болып есептеледі.

Мысалы сутегі  $20 \div 30 \text{ К}$  -ге дейін (бұл кезде газ конденсацияланады) айныған күйге өтеді. Ал массасы аз бөлшектерден құралған газдар керісінше, мысалы электрон газы (металдардағы)  $20000\text{-}30000 \text{ К}$  дан төмен температурада айни бастайды.

(5.3.6) формуласынң физикалық мәнін көрейік. Егер бұл теңсіздік орындалса, онда (5.3.3) барлық деңгейлер үшін  $\bar{n}_\alpha \ll 1$  шығады. Олай болса квант күйлердің саны бөлшектер санынан әлде қайда көп. Сондықтан күйлердің көпшілігі бос, орналасатын бөлшек жоқ. Онда Ферми газбен Бозе газдың айырмасы жоғарлады.

Жоғары температурада бөлшектердің орташа энергиясы үлкен. Газдың алып жатқан көлемі үлкен, тығыздығы өте аз. Осылай бөлшектердің қозғалысы классикалық қозғалысқа жақындай түседі. Осылайша (5.3.3) үлестіруі болып шыға келеді.

#### 5.4 Кванттық газдардың термодинамикалық функциялары және күй теңдеуі

Кванттық газдардың термодинамикалық функцияларының ішінде жүйенің ішкі энергиясы  $U$  мен химиялық потенциал  $\mu$  анықтайтын теңдіктерді жаздық. (5.3.2). Оның біріншісі  $\mu$  функциясын анықтайтын теңдік. Екеуінен  $\mu$ -ді шығырып тастасақ,  $U$  функциясын  $N, V$  мен  $T$  аргументі бойынша өрнектейміз. Бірақ термодинамикада  $U$  функциясының табиғи аргументі  $S, V, \mu$  екенін көргенбіз.

Мұндай жағдайда көтеген қиындықтарға кездесуіміз мүмкін. Мысалы газ қысымын  $P$ , энтропиясын  $S$  ішкі энергиясы арқылы бірден таба алмаймыз. Оларды табу үшін күрделі есептеулер жүргізуге тура келеді. Жоғарыда үлкен термодинамикалық потенциал деген жаңа функция енгізуіміздің бір себебінде басқа макропараметрлерді табуды оңайлату жолын іздеу болатын. Оны мына түрде енгізген болатынбыз:

$$\left. \begin{aligned} \underline{Y} &= U - TS - \mu N = F - G = -PV \\ d\underline{Y} &= -SdT - PdN - Nd\mu \end{aligned} \right\}. \quad (5.4.1)$$

Бұл теңдіктерден  $\underline{Y}$  потенциалының табиғи айнымалылары  $T, V, \mu$  екенін көріп отрмыз. Онда осы функция арқылы термодинамикалық параметрлер былайша жазылады

$$S = -\left(\frac{d\underline{Y}}{dT}\right)_{V,\mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial \mu}\right)_{T,V}; \quad P = -\left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{\Omega}{V}. \quad (5.4.2)$$

Дәл осы тәрізді басқа термодинамикалық функцияларды да, мысалы бос энергия  $F$ , ішкі энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , Гиббстің термодинамикалық потенциалы  $G$ , бәрінде осы  $\underline{Y}$  арқылы өрнектеу қиын емес (5.4.1) ді пайдаланып мыналарды табамыз:

$$G = \mu N = -\mu \left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (5.4.3)$$

$$F = G + \underline{Y} = \underline{Y} - \mu \left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (5.4.4)$$

$$U = F + TS = \underline{Y} - \mu \left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial \mu}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial \underline{Y}}{\partial T}\right)_{\mu,V}. \quad (5.4.5)$$



$$H = U + PV = U - \underline{Y} = -\mu \left( \frac{\partial \underline{Y}}{\partial \mu} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial \underline{Y}}{\partial T} \right)_{\mu,V}. \quad (5.4.6)$$

Бұл жазылған қатыстардың бәрі жалпылама сипаттағы теңдіктер.

Бозе және Ферми гадар үшін жазылған (5.3.2) теңдіктердің энергияға байланысын анық түрде келтірейік:

$$\left. \begin{aligned} N &= aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} \\ U &= aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} \end{aligned} \right\}. \quad (5.4.7)$$

(5.3.2) теңдіктерінің екіншісі бойынша үлкен термодинамикалық потенциалдық анық түрін мына түрде жазған қолайлы:

$$\underline{Y} = - \int_{-\infty}^{\mu} N(V, T, \mu) d\mu. \quad (5.4.8)$$

Бұл интегралдағы төменгі шек  $\mu \rightarrow -\infty$  болғандағы  $N=0, V=0$  теңдіктеріне сәйкес алынған. Ол (5.4.7) теңдеулерінен көрініп тұр. Егер жүйеде бірде бөлшек жоқ болса (5.4.1) анықтамасы бойынша  $\underline{Y} = 0$ .

(5.4.8) формулаға  $N$ -ді анықтайтын өрнекті (5.4.7) теңдеуден қойып мынаны табамыз:

$$\begin{aligned} \underline{Y} &= -aV \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} = \\ &= -aV \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1}. \end{aligned}$$

Бұл жерде интегралдау кезегін өзара ауыстырдық, сонымен бірге мынандай теңдікті еске алып

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} = \pm kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 \pm \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \right),$$

$\mu$  бойынша интегралды алу қиын емес.

$$\int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} = \pm kT \ln \left( 1 \pm \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \right).$$

Сонда

$$\underline{Y} = \mp aV\kappa T \int_0^{\infty} \ln \left( 1 \pm \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{\kappa T} \right) \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Интегралды бір рет бөліктеп алып бұл өрнекті едәуір оңай түрге келтіруге болады.

$$\underline{Y} = aV\kappa T \left\{ \left[ \mp \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln \left( 1 \pm \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{\kappa T} \right) \right) \right]_0^{\infty} - \frac{2}{3\kappa T} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{\kappa T} \right) \pm 1} \right\}.$$

Қосындының алғашқысы нөлге тең болатыны көрініп тұр, сонда үлкен термодинамикалық потенциал мына түрде жазылады:

$$\underline{Y} = -\frac{2}{3} aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{\kappa T} \right) \pm 1}. \quad (5.4.9)$$

Үлкен термодинамикалық потенциал үшін табылған осы өрнекті пайдаланып кванттқ газдардың термиялық күй теңдеуін табу оңай. Ол үшін (5.4.2) теңдіктерінің соңғысын пайдаланып күй теңдеуін былайша жазамыз:

$$\underline{P} = \frac{2}{3} a \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{\kappa T} \right) \pm 1}. \quad (5.4.10)$$

Мұндағы «+» таңбасы фермиондар, «-» бозондар үшін. (5.4.10) теңдеуін (5.4.7) екіншісімен салыстырып өзімізге үйреншікті теңдеу аламыз:

$$PV = \frac{2}{3} U. \quad (5.4.11)$$

Тапқан күй теңдеуі сызықты түр жағынан классикалық идеал газ үшін жазылған күй теңдеуімен бірдей. Бірақ, бұл теңдеудің идеал газ теңдеуінен үлкен айырмашылығы бар. Оң жағындағы жүйенің толық ішкі энергиясы, идеал классикалық газ үшін, температураға тура пропорционал болса  $U = \frac{3}{2} N\kappa T$ , кванттық газдар үшін бұл байланыс әлде қайда күрделі, ол (5.4.7) арқылы аңқталады.

Дәл осылай (5.4.2) Теңдіктері бойынша үлкен термодинамикалық потенциал арқылы энтропияныда табуға болады. Басқа термодинамикалық потенциалдыда (5.4.3)-(5.4.6) бойынша анықтауға жол ашық. Келесі параграфтарда осы табылған өрнектерді практикалық мәселерді шешуге пайдалану жолдарын көрсетеміз.

Егер Бозе және Ферми – газ сыртқы өрісте орналасса  $\underline{Y}$ -потенциал  $T$ ,  $V$ ,  $\mu$ -дің функциясы болуымен бірге сыртқы өрістің потенциялына тәуелді. Мысалы:

$$\left( \frac{\partial \underline{Y}}{\partial H} \right)_{T, V, \mu} = -MV. \quad (5.4.12)$$

Мұндағы  $\mu$  жүйенің магниттелу векторы яғни  $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu - MVdH$ .

### 5.5 Абсолют моль температура жанындағы айныған бозе газ

Кванттық газдардың төменгі температурада өте күшті айныған кездегі қасиеттерін қарастырамыз.

Алдымен бозе газдың қасиеттерін жеке зерттейік. Ол үшін химиялық потенциалдық  $T, V, N$ -ге анық емес байланысын жазамыз:

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.5.1)$$

Бұл формуладан бозе газдың химиялық потенциалын оң сан болмайтығын  $\mu \leq 0$  көреміз. Өйткені егер  $\mu$  оң сан болса, онда  $\varepsilon = \mu$  бөлшек энергиясы химиялық потенциалға теңелген кезде (5.5.1) бөлшектің бөлімі нөлге айналып, интеграл шексізге ұмтылып теңдік өз мәнін жоғалтады. Ал реал жүйеде бөлшек мәні шектелген.

Осы жағдайды еске алып және берілген жүйе үшін  $V$  мен  $N$  ді тұрақты ұстап тұрып температурасын төмендете бастайық. Интеграл бүтіндей алғанда өзінің мәнін сақтап қалу үшін экспонентаның көрсеткішінің алымыда төмендей бастауы тиіс. Басқасөзбен айтқанда жүйені суыта бастағанда оның химиялық потенциалы жоғарлай бастауы керек, яғни абсолют мәні азая бастайды. Химиялық потенциалдың осылай өзгеруінен көрсету үшін (5.5.1) формуласының екі жағынан температура бойынша туынды аламыз. Сонда  $\frac{dN}{dT} = 0$ .

Өйткені  $N, V$  өзгермейтін шамалар, яғни

$$0 = -aV \int_0^{\infty} \left[ -\frac{\varepsilon - \mu}{kT} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right] F(\varepsilon) d\varepsilon$$

мұндағы  $F(\varepsilon) = \frac{x\sqrt{\varepsilon}}{(x-1)^2}$ ;  $x = \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)$ .

$$\text{Бұдан } \frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{1}{T} \frac{\int_0^{\infty} (\varepsilon - \mu) F(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} F(\varepsilon) d\varepsilon} < 0. \quad (5.5.2)$$

Сөйтіп Бозе-газ үшін, сондықтан  $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$ .

Енд газ температураны тағы да әрі қарай төмендете берсек артып, температураның бір мәнінде  $T=T_0$  химиялық потенциал өзінің максимал мәніне жетеді  $\mu = 0$ . Сол кезде (5.5.1) формуласы мына түрге енеді

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} = aV (kT_0)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}. \quad (5.5.3)$$

$$\text{Мұндағы } x = \frac{\varepsilon}{\kappa T_0} \quad \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Осылармен бірге  $a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}$  -ның мәнін (5.5.3)-ке қойып  $T_0$  -дың мәнін табамыз

$$T_0 = \frac{2\hbar^2}{m} \left( \frac{3N}{\xi V} \right)^{2/3}.$$

Газдың температурасын  $T_0$  ден де әрі томендете бастасақ, химиялық потенциал нөлге тең күйінде қала беруі тиіс, ол оң сан бола алмайтынын көрдік. Олай болса (5.5.1) формуласындағы экспонента көрсеткішінің алымы тұрақты қалады, ол температураны одан әрі төмендете берсек  $N < N$  деген сан шығады, яғни жүйедегі бөлшек саны азайған тәрізді жағдай туады. Мұны түсіну үшін (5.5.1) формуланы бөлшектер күйі бойынша алынған қосынды түрінде жазайық:

$$N = \sum_{\varepsilon_\alpha} \bar{\Pi}_\alpha \xi(\varepsilon_\alpha) N_\alpha \quad (5.5.4)$$

Мұндағы  $\xi(\varepsilon) = V \frac{(2m\xi)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3}$  бір бөлшектің микрорүй саны. Бөлшектің негізгі күйі  $\xi(0) = 0$ , яғни негізгі күйдің  $\varepsilon_\alpha = 0$  (5.5.4) қосындыға қосатын үлесі нөлге тең. Ал сол  $\varepsilon_\alpha = 0$  күйдегі бөлшектердің орташа саны  $\bar{\Pi}_\alpha \neq 0$  нөлге тең емес. Олай болса (5.5.1) мен (5.5.4) формулалары бөлшектердің толық санын бермейді, тек қозған күйлердегі ( $\varepsilon > 0$ ) бөлшектер санын береді. Соны біз  $N$  деп белгілеп отырмыз. Сөйтіп мынадай қортындыға келіп отырмыз. Жоғарыдағы формулалар қарастырып отырған жүйеміздің жылулық қасиеттерін сипаттайды. Сондықтан жылулық қозғалысқа тек қозған күйдегі бөлшектер ғана қатысып отыр, ал, негізгі  $\varepsilon_\alpha = 0$  күйдегі бөлшектер жылулық қозғалысқа қатыспайды. Температура төмендеген сайын  $N$  бөлшектер, яғни жылулық қозғалысқа қатысатын бөлшектер саны азая береді. Температура  $T \leq T_0$  кезіндегі жылулық қозғалысқа қатысатын бөлшектер санын анықтайық

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{\kappa T}\right) - 1} = \frac{\pi^2}{6} aV (\kappa T)^{3/2}. \quad (5.5.5)$$

Сөйтіп температура абсолют нөлге жақындаған сайын  $T \rightarrow 0$ ,  $N$  нөлге умтыла бастайтынын осы соңғы теңдіктен көріп отырмыз. Жүйедегі басқа бөлшектер қайда кетуі мүмкін деген сұрақ туады. Олар жылулық қозғалысқа қатыспайтын негізгі күй  $\varepsilon = 0$  ге орналса бастайды. Сол кезде  $T \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow 0$ .

Осы (5.5.1) формуласын талдау кезінде жасалынған қортындыларды Бозе

үлестіруінің өзін талдау үстінде де шығаруға болады. Егер  $T \leq T_0$  болса, Бозе-үлестіруін мына түрде жазуға болады

$$\bar{P}_\alpha = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}\right) - 1}.$$

Температураны абсолют нөлге жеткізгенде  $T \rightarrow 0$   $\bar{P}_\alpha \rightarrow 0$ , егер  $\varepsilon_\alpha \neq 0$ . Ал, бозе-бөлшектердің негізгі күйі  $\varepsilon_\alpha = 0$  үшін  $\bar{P}_\alpha \neq 0$ , яғни, температура нөлге жеткенде бөлшектердің барлығы ең төменгі негізгі күйге жинақталады деген сөз.

Егер бөлшектердің жүйедегі толық санымен қозған күйдегі санының айырымы ең төменгі  $\varepsilon > 0$  негізгі күйдегі бөлшек саны  $N_0$  ге тең болса, онда (5.5.3) пен (5.5.5) теңдіктерін пайдаланып мына қатынастарды жазамыз:

$$\frac{N^*}{N} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}; \quad \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

Сонда  $T \rightarrow T_0$  болғанда  $N_0 \rightarrow 0$ ,  $N^* \rightarrow N$ , температура  $T_0$  ден де төмендегенде бөлшектің көпшілігі негізгі күй  $\varepsilon_\alpha = 0$  ге көше бастайды, сөйтіп  $T \rightarrow 0$  температура көлге келгенде  $N_0 \rightarrow N$ ,  $N^* \rightarrow 0$ , яғни бөлшектің бәрі негізгі күйге орналасады. Мұндай құбылысты Бозе-Эйнштейн конденсациясы деп атайды, ал  $T_0$  – конденсациялану температурасы. Мұндай конденсациялануды энергетикалық мағанада  $\varepsilon_0 = 0$  деңгейге жинақтау түрінде түсіну керек.

Бозе-конденсат құбылысы металлдардағы асқын өткізгіштікті, гелийдің асқын аққыштығын (әрине төменгі температурада) түсіндіруде айрықша роль атқарады. Бөлшектердің негізгі күйден ең бірінші қозған күйге өту үшін энергияның шекті мөлшерін жұмсауға тура келеді. Егер бөлшектердің жылулық энергиясының орташасы ең төменгі екі деңгейдің энергетикалық айырымынан кем болса бір де бөлшек өзінің негізгі күйі  $\varepsilon_0$  ден қозған күйге ауыса алмайды. Сөйтіп олар жылулық қозғалыс құбылысынан шығып қалады.

Енді, Бозе-бөлшектердің осындай ерекше қасиеттері бозе-газдың термодинамикалық параметрлерін қалай өзгертетінін көрейік. Бозе-газдың төменгі температурадағы күй теңдеуін жазу үшін, алдымен, бозондар газының энергиясының  $T \leq T_0$  болғандағы мәнін табайық.

$$U = aV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}. \quad (5.5.6)$$

Интегралда айнымалыны  $x = \varepsilon / kT$  түрінде ауыстырудан ішкі энергияның мәнін табамыз:

$$U = AVT^{5/2}; \quad A = ak^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}.$$

Газдың  $T \leq T_0$  температурадағы жылусиымдылығын, энтропиясын, қысымын мына түрде жазамыз:

$$C_v = \frac{5}{2} AVT^{3/2}$$

$$Y = -\frac{3}{2} U = -\frac{2}{3} AVT^{5/2}$$

$$S = -\left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{N,V} = -\frac{5}{3} AVT^{3/2} = \frac{2}{3} C_v$$

$$P = -\frac{YV}{3} = \frac{2}{3} AT^{5/2}.$$

Сөйтіп, бозе-газдың энтропиясы мен жылусиымдылығы, абсолют ноль температурада, нөлге ұмтылады. Ол Нернет теоремасына сәйкес келеді. Ал, оның қысымының көлемге тәуелділігі жоғалады. Бұл жағына бозе-газ қасиеті қаныққан будың қасиетіне ұқсайды. Мұндай ұқсастық «конденсациядағы» атомдардың негізгі күйде  $\varepsilon_0 = 0$  импульсі нөлге тең болуында, сондықтан газ қысымына қосатын үлесі жоқтықтан туады.

## 5.6 Тепе-теңдік күйдегі электромагниттік сәуле. Фотон газы

Қазіргі заман түсінігі бойынша электромагнит сәулесін кванттық бөлшектер-фотондар ағыны деп есептейді. Фотондардың қасиеті заттың құрамына енетін микробөлшектер қасиеттерінен өзгеше. Олар вакуумда жарық жылдамдығымен қозғалады. Тыныштық күйінде оларда масса жоқ. Дегенмен жарықтың әр кванты – фотонның өзіне тән энергиясы, импульсі бар. Олар мынадай қатыс арқылы байланысқан  $\varepsilon = PC$ . Атомдық жүйелер бір фотонды жутса немесе шығарса, олардың импульс моменті бүтін  $\hbar$  қа өзгеретінін тәжірибеде, теорияда көрсетеді. Олай болса фотондардың спині  $\hbar$  тың бүтін санына тең, яғнай фотондарды бозондық бөлшектер деп қарауымыз керек. Сонымен бірге фотон спинінің екі ғана құраушысы – бірі импульспен бағыттас, екіншісі оған қарама қарсы.

Фотондар өз-ара, бір-бірімен әсерлеспейді. Сондықтан белгілі бір көлем ішінде орналасқан фотондар жиынтығын идеал газ ретінде қарастыру керек. Ал мұндай жүйедегі тепе-теңдік күй айрықша жолмен жасалады. Атап айтқанда фотондар өзі орналасқан ыдыс қабырғасымен әсерлесудің арқасында, әр қабырға қанша фотонды жутса, сонша фотонды

қайта шығару арқылы тепе-теңдік күйге келеді. Осы кезде көлем ішінде бөлшектердің энергия бойынша белгілі бір үлесуі орнығады.

Мұндай тепе-теңдіктегі электромагнит сәулесі кәдімгі газдарды анықтайтын термодинамикалық параметрлермен сипатталады. Фотон газының температурасы ол орналасқан ыдыс қабырғаларының температурасынан айырымы жоқ. Бірақ ыдыстағы фотондар саны орташа статистикалық бейберекет жолымен өзгеріп отырады. Оның статистикалық орташа мәні тұрақты күйінде қалуы тиіс. Оны сипаттайтын термодинамикалық шамаларды статистикалық жолмен табуымыз керек. Мұндай жүйені  $T$ ,  $V$ , және  $N$  шамаларымен сипаттасақ, оның статистикалық қасиеттері бос энергиясы арқылы анықталатын болады. Жүйе тепе-теңдік күйінде болса бұл термодинамикасына потенциал минималь мән алу керек. Сондықтан  $T$  мен  $V$  параметрі берілген жағдайда жүйедегі бөлшектер санының орташа мәні экстремім шартымен анықталады

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0.$$

Екішні жағынан  $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$  екенін білеміз.

Олай болса фотон газының химиялық потенциалы тепе-теңдік күйде нөлге тең. Оның үстіне бозондар үшін  $\mu$ -дің мүмкін болатын ең үлкен мәні нөл. Сондықтан фотон газы барлық жағдайда айныған газ болып табылады.

Фотон газының күйлері бойынша үлестіру функциясын (5.1.4) формуласы өрнекдеген Бозе үлестіруінің  $\mu = 0$  болғандағы түрі арқылы жазамыз

$$\bar{P}_\alpha = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}\right) - 1}.$$

Энергиясы  $\varepsilon$  мен  $\varepsilon + d\varepsilon$  арасында жатқан бөлшектердің саны

$$dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right)} \text{ ға тең.}$$

Мұндай жүйенің толық энергиясын мына түрде өрнектейміз.

$$dE = \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^3 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right)}. \quad (5.6.1).$$

Энергиясы  $\varepsilon$  фотонға жиілігі  $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$  электромагнит өрісі сәйкестендіріледі. Ал, жарықтың корпускулдық моделінен толықындық сипатына көшсек онда (5.6.1) формуланы мына түрде жазамыз:

$$dE(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (5.6.2)$$

Сәуле энергиясының спектрлік тығыздығы  $\rho(\omega, T)$  деген ұғым енгізсек, онда (5.6.2) формула осы шама арқылы жазылады. Сәуленің спектрлік тығыздығы деп ыдыстың бірлік көлеміндегі жиілігі  $\omega$  мен  $\omega + d\omega$  ның арасында жатқан электромагнит өрісінің энергиясын айтамыз.

$$dE(\omega) = V\rho(\omega, T)d\omega. \quad (5.6.3)$$

Мұндағы 
$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Міне осы өрнек физикадағы белгілі Планк формуласы. Оны Планк 1900 жылы алғашқы өзінің квант туралы гипотезасын ұсынғанда алған. Осы жолмен, ол атомдық жүйелердің энергиясының дискретті түрде өзгертінін көрсеткен. Дәл осы жолмен ол алғаш физикаға квант ұғымын енгізген.

Планк бұл формуланы алудан бұрын тәжірибе жолымен абсолют қара дененің шығаратын электромагнит сәулесінің қасиеттерін физиктер зерттеп, оның көптеген эксперименттік заңдылықтарын тапқан. (5.6.3) – формула, сәуле энергиясының спектрлік тығыздығы сәуленің тек жиілігімен температурасына ғана байланысты, сәуле орналасқан ыдыстың затына, формасына тәуелділігі жоқ болғандықтан бұл формула абсолют қара дене сәулелерінің тәжірибелік заңдылықтарының бәрін растайтынын көрсетеміз. Басқа сөзбен айтқанда (5.6.3) формуласы толығымен тәжірибеде расталуын статистикалық физиканың және жарықтың корпускулдық түсінігінің негізгі дәлелі ретінде қарастыруға болады.

(5.6.3) формуласынан сәуле энергиясының интегралды тығыздығын табу қиын емес. Оны физикада Стефан-Болықман Заңы деп атайды.

$$\begin{aligned} R(T) &= \int_0^{\infty} \rho(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} = \\ &= \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \tau T^4. \end{aligned} \quad (5.6.4)$$

Соңғы интеграл  $x = \hbar\omega/kT$  айнымалы ауыстыру жолымен алынған. Оның мәні  $\pi^4/15$  ке тең.

$$\tau = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} - \text{Стефан-Болықман тұрақтысы.}$$

(5.6.3) – формуласының екі асимптотикалық шегін көрейік. Аз жиіліктер үшін



$\hbar\omega \ll kT$  формуланың алымындағы экспонентаны қатарға жіктеп классикалық статистикада табылған Рэлей-Джинс формуласын аламыз.

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \quad (5.6.5)$$

Формуланың мұндай классикалық шегінде төменгі энергиялық фотондар үшін жарықтың корпускулдық қасиеттері көрінбейді. Рэлей-Джинс формуласы Планк формуласымен ультра-күлгін сәуле жиілігінен кіші жиілікті сәулелер қасиетін ғана дұрыс береді. Тәжірибеде табылған  $\rho(\omega, T)$  – қысығы толығымен Планк формуласына сәйкес келсе, классикалық (5.6.5) формула ультра-күлгін сәуле жиілігінен бастап, одан үлкен жиіліктерде эксперимент қысығынан ауытқып кете бастайды. Бұл құбылысқа классикалық физиканың ультра-күлгін катастрофасы деген ат берген. Сөйтіп классикалық физика осы құбылыс заңдылықтарын түсіндіре алмай ультра-күлгін катастрофасына ұшырады.

Екінші асимптотикалық шекте  $\hbar\omega \ll kT$ , Планк формуласынан Виннің тапқан заңын аламыз

$$\rho(\omega, T) = \frac{\pi\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp\left(-\frac{\pi\omega}{kT}\right). \quad (5.6.6)$$

Бұл формула үлкен жиіліктер үшін тәжірибемен сәйкес келеді.

Сондай-ақ Планк формуласынан Виннің ығысу заңында шығатынын көрсету үшін  $\rho(\omega, T)$  функциясынан  $\omega$  бойынша туынды тауып оны нөлге теңейміз. Одан  $\rho(\omega, T)$  функциясының максимумына сәйкес келетін жиіліктің температура бойынша артып отыратынын көреміз.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \omega}\right)_T = \frac{\pi}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{3\omega^2 \left(e^{\frac{\pi\omega}{kT}} - 1\right) - e^{\frac{\pi\omega}{kT}} \cdot \frac{\pi}{kT} \cdot \omega^3}{\left(e^{\frac{\pi\omega}{kT}} - 1\right)^2} = 0.$$

Бұл теңдіктен,  $\exp\left(\frac{\pi\omega}{kT}\right) = y$  деген жаңа айнымасы енгізіп мына теңдеуді аламыз

$$3(e^y - 1) = ye^y.$$

Бұл теңдеудің шешуі, жуық шамамен:  $y = 2,85$ .

Осыдан Виннің ығысу заңын  $\omega_{\max} = \nu T$  және оның тұрақтысының сан мәнінде аламыз:  $\nu = 2,85/\hbar$ , бұл тәжірибеде табылған  $\nu$  ға сәйкес.

Сөйтіп кванттық статистика шеңберінде тепе-теңдік күйдегі фотондар газының күйлерінің үлестіруін беретін Планк формуласын оңай-ақ тауып, одан шығатын,

тәжірибемен сәйкес келетін заңдылықтардың барлығын таптық. Екінші жағынан, кейбір табиғи және жасанды жарық көздерінің сәулесін абсолют қара дененің шығаратын сәулелерімен салыстыра отырып олардың температурасын өлшеуге мүмкіндік туды. Аспан денелерінің және өте жоғары температурадағы немесе спектрдегі энергияның үлестіруі, немесе үлестіру функциясының максимумына сәйкес келетін шиілік бойынша да анықтауға болады. Бұл заңдылықтар техникада да кеңінен қолданылады.

Енді, кванттық газдарды термодинамикалық функцияларын, олардағы термодинамикалық заңдылықтарды, күй теңдеуін табайық.

Фотон газының толық ішкі энергиясы

$$U = RV = \sigma VT^4.$$

Гиббе-Гельмголь теңдеуін пайдаланып бос энергияны табамыз

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F}{T^2} = -\frac{U}{T^2}.$$

Теңдеу оңай шешіледі.

$$F = -T \int_0^T \left( \frac{U}{T^2} \right) dT + g(V)T. \quad (5.6.7)$$

Температура абсолют нөлге жақындағанда

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S = 0, \text{ сондықтан } g(V) = 0.$$

Олай болса  $F = -\frac{1}{3} \sigma VT^4$

$$S = \frac{4}{3} \sigma VT^3; \quad P = \frac{1}{3} \sigma T^4 = \frac{1}{3} R(T). \quad (5.6.8)$$

Соңғы теңдеу электромагнит сәулесінің термиялық күй теңдеуі болып табылады.

## 5.7 Кристаллдардағы жылулық қозғалыс. Фонондар газы

Кристаллдарғы жылулық қозғалыстың статистикалық теориясы тепе-теңдіктегі электромагнит сәулесінің теориясына өте ұқсас. Оның себебі – кристалл торындағы атомдармен иондардың жылулық қозғалысын жуық шамамен аз амплитудасы бар гармониялық тербелістер деп қарауға болады.

Дегенмен кристаллдағы толқындар электромагнит толқындарынан үлкен айырмашылығы да бар.

Біріншіден, электромагнит толқындары көлденең, екі бағытта поляризацияланған. Ал кристалдағы толқында көлденеңде қумада поляризация бар.

Екіншіден, электромагнит толқындары жиілігі жағынан шектелмейді, кез келген жиілігі болуы мүмкін. Кристалл торының дискреттілігінен ондағы толқын ұзындығы атан ара қашықтығынан кем болуы мүмкін емес  $\lambda_{\min} \sim \ell$ , яғни жиілігінің максимал мәні  $\omega_{\max} \sim u/\lambda_{\min} \sim u/\ell$  ( $u$  – толқынның таралуының орташа жылдамдығы). Сондықтан кристаллдағы түрлі толқындардың саны шектеулі және  $3N-6$  ға тең,  $3N$  еркіндік дәрежесінен 3 ілгерілемей, 3 айналмасы еркіндік дәрежелер алынып тасталған.

Үшіншіден, вакуумдағы электромагнит толқындары үшін дисперсия заңы оңай түрде жазылады  $\omega = c\kappa$  ( $\vec{\kappa}$  – толқын векторы). Кристалл толқындарының дисперсия заңы күрделілеу. Өйткені, көлденең және қума толқын жылдамдықтары жиілікпен түрліше байланысады.

Энергияны еркіндік дәрежелері бойынша тең үлестіру теоремасы бойынша, кристаллдың ішкі энергиясы

$$U = (3N_A - 6)kT \approx 3N_A kT; \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k. \quad (5.7.1)$$

Бұл теңдіктерді классикалық физикада Дюлонг – ПТИ заңы деп атайды. Бұл заңға кристаллдардың көпшілігі үй температурасынан жоғары температурада сәйкес келеді.

Кристаллдардағы тербейстерді сипаттау мақсатында тепе-теңдік күйдегі электромагнит сәулелеріндегі тәрізді корпускулдық жолмен суреттейік. Ол үшін әрбір нормал тербеліске (тұрақты толқынға) бір кванттық осцилляторды сәйкестендіреді. Олардың энергиясы  $\hbar\omega(n_i + 1/2)$  ға тең. Мұндағы әр осциллятордың кванттық саны  $n_i$  ді арнайы квазибөлшек-фононның саны деп есептейді. Әр фононның энергиясы  $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$  импульсі  $\vec{P}_i = \hbar\vec{\kappa}$ . Ол квазибөлшек реал бөлшектер жиынтығының коллективтік қозуын өрнектейді. Мұндай қозуларды теориялық жолмен сипаттауда квазибөлшек-фонон ұғымы өте қолайлы. Осындай фонондар, газы Бозе-Эйнштейн үлестіруіне бағынады. Фотондар газының химиялық потенциалында фотондар тәрізді нөлге тең деп алған дұрыс. Өйткені газды құрайтын фонондар өзара әсерлеспейді, фонон газында идеал газ деп қарауға болады. Онда термодинамикалық функция фонон санына байланысты өзгермейді.

Алдымен қатты денелердің тербелмелі қозғалысын төменгі температурада қарастырайық. Тербелістің статистикалық қосындысын оңай түрде шығаруға болады. Ондағы қосынды өте жылдам жинақталатындықтан фотон санын шексізге умтылдырудан қосындыны қортындысында жіберетін қателік өте аз. Молекула энергияларына ең төменге

тербеліс энергиясынан ( $n=0$ ) жоғары деңгейдің барлығын қосамыз. Нольдік тербеліс энергиясын  $\frac{\pi\omega}{2}$  тұрақты болғандықтан  $\varepsilon_0$  деп белгілейік. Сонда

$$Z_{\Gamma} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\pi\omega}{kT}}}.$$

Қатты дене бос энергиясын мына түрде жазамыз:

$$F = N\varepsilon_0 - kT \ln Z = N\varepsilon_0 + kT \sum_d \ln \left( 1 - e^{-\frac{\pi\omega_d}{kT}} \right). \quad (5.7.2)$$

Төменгі температурада бұл қосындыда аз жиілігі бар мүлере ғана белгілі роль атқарады. Мұндай жиілігі бар тербелістер дыбыс толқынын тудырады. Ол толқындардың толқын ұзындығы жиілігімен байланысы белгілі  $\lambda \sim \frac{u}{\omega}$ ,  $u$  – дыбыс жылдамдығы. Дыбыс толқынының толқын ұзындығы кристалл тор тұрақтысынан үлкен  $\lambda \gg a$ , яғни  $\omega \ll \frac{u}{a}$ .

Дыбыс толқындары спектрінің еркін тербелістер саны, немесе статистикалық салмағы:

$$d\xi = V \frac{4\pi P^2 d\rho \hbar^3}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{4\pi \kappa^2 d\kappa}{(2\pi)^3}.$$

Дыбыс толқынының 2 көлденең, 1 қума поляризациясы толқындық векторлары толқын жылдамдығымен байланыса былайша жазылады

$$\kappa^2 d\kappa = \omega^2 d\omega \left( \frac{1}{u_{\perp}^3} + \frac{2}{u_{\parallel}^3} \right).$$

Өйткені  $\kappa_{\perp} = \frac{\omega}{u_{\perp}}$ ;  $\kappa_{\parallel} = \frac{\omega}{u_{\parallel}}$ .

Дыбыс үшін орташа жылдамдығы деген ұғым енгізіп

$$\frac{3}{u^3} = \frac{2}{u_{\perp}^3} + \frac{1}{u_{\parallel}^3}.$$

Стат салмақты мына түрде жазатын боламыз:

$$d\xi = V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3}. \quad (5.7.3)$$

Осы теңдіктің көмегімен (5.7.2) формуладағы жинақтаудан интегралдауға көшіп  $F$  ті былайша жазамыз.

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\infty} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \omega^2 d\omega. \quad (5.7.4)$$

Бұл өрнектің екінші мүшесі абсолют қара дене сәулесінің бос энергиясынан

айырмашылығы тек жарық жылдамдығын  $C$  дыбыс жылдамдығы  $\bar{u}$  ға алмастырып сонан соң  $2/3$  ге көбейту ғана. Бұл табиғи айырма. Қосымша  $2/3$  көбейтіндісі дыбыс толқынының 3 бағыттағы поляризациясы, сәуленің 2 поляризациясы бар екенін көрсетеді. Сондықтан (5.7.4) формуладағы интегралды сәуле интегралы (5.6.4) формуласын шығарудағы әдіспен пайдаланып қатты дене бос энергиясын табамыз:

$$F = N\varepsilon_0 - V \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3 u^3}. \quad (5.7.5)$$

$$\text{Энтропия } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = V \frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 u^3} \quad (5.7.6)$$

$$\text{ішкі энергиясы } U = N\varepsilon_0 + V \frac{\pi^2 T^4}{10\hbar^3 u^3}. \quad (5.7.7)$$

$$\text{Жылушымдылығы } C = \frac{2\pi^2 V}{5\hbar^3 u^3} T^3. \quad (5.7.8)$$

Жылушымдылықтың бұл заңдылығы  $C \sim T^3$  төменгі температурада барлық кристаллды денелер үшін жақсы орындалады.

Енді, екінші асимптотикалық жағдайды,  $\hbar\omega_a \ll kT$ , яғни жоғары температурадағы қасиетін рқарастырайық. Сонда (5.7.2) формуласы мына түрге енеді

$$F = N\varepsilon_0 + kT \sum_{\alpha} \ln\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{kT}\right). \quad (5.7.9)$$

$$F = N\varepsilon_0 - 3NkT \ln kT + 3NkT \ln \bar{\omega}. \quad (5.7.10)$$

Соңғы формулада орташа геометриялық жиілік  $\bar{\omega}$  деген ұғым енгізілген

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha}.$$

Орташа жиілікпен жылдамдық бөлшектер тығыздығының функциясы  $\bar{\omega} = \bar{\omega}(N, V)$ .

(5.7.10) теңдігінен жүйенің толық ішкі энергиясын Гиббс-Гельмгольц теңдеуінен табамыз

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = N\varepsilon_0 + 3NkT. \quad (5.7.11)$$

Атом тербелісінің жоғары температурасындағы қасиеті классикалық физика сипаттамасына сәйкес келеді. Сондықтан жылушымдылық  $C = 3Nk$  тұрақты шама.

Дюланг-три заңы жоғары температурадағы қатты денелердің көпшілігінде жақсы орындалады. Құрылысы күрделі қатты денелер жылушымдылығы осындай тұрақты мәніне жетпей қалады.

Сөйтіп, тербеліс энергиясының екі шегінде де қатты дененің термодинамикалық сипаттарын табу қиын мәселе емес. Бірақ, екі шектің арасындағы температура аумағында

мұндай есептеулерді жалпы түрде жасау мүмкін емес. Өткені статистикалық қосынды – берілген дененің тербеліс спектрінің жиілік бойынша үлестіруінің математикалық өрнегі күрделі екенін білеміз. Сондықтан температураның аралық мәндеріндегі дене қасиетін дұрыс бере алатын интерполяциялық формуланы табу қатты дене физикасындағы басты мәселенің бірі.

Бұл формула екі шеткі шекаралық температурада да, аралық жағдайларда да бір тұтас қатты дене сипаттамаларын жақсы беретіндей болуы шарт. Оны табу үшін тербеліс жиілігінің спектрі барлық жағдайда (5.7.3) үлестіруі бойынша анықталады деген модельді басшылыққа алайық. Шығдығында ол үлестіру төменгі жиіліктер үшін ғана дұрыс екенін білеміз. Интегралдау шегі  $\omega = 0$  ден  $\omega = \omega_m$  ге дейін, үстінгі шек – тербелістердің толық саны  $3N$  ге, немесе жүйенің статистикалық салмағына тең деген шарттан табамыз, яғни

$$\frac{3V}{2\pi^2 u^3} \cdot \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 u^3} = 3N. \quad (5.7.12)$$

$$\omega_m = u \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (5.7.13)$$

Керісінше фонондардың орташа  $\bar{\omega}$  жылдамдығын  $c\omega_m$  арқылы өркендеп (5.7.12) теңдігіне қойғаннан соң модельдегі тербелістер жиілігінің үлестіру функциясы мына түрде жазылады:

$$9N \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}.$$

Сонда жүйенің бас энергиясы былайша жазылады:

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{9N}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) d\omega.$$

Дененің сипаттама немесе Дебайлық температурасы деген ұғым енгізсек, оны былайша анықтап  $D = \hbar\omega_m$  соңғы өрнекті қайта жазамыз.

$$F = N\varepsilon_0 + 9NkT \left( \frac{T}{D} \right)^{3/4} \int_0^1 Z^2 \ln(1 - e^{-Z}) dz. \quad (5.7.14)$$

Интегралды бөлтектеп алатын болсақ, сонда

$$F = N\varepsilon_0 + NkT \left[ 3 \ln(1 - e^{-D/T}) - D \left( \frac{D}{T} \right) \right]. \quad (5.7.15)$$

Бұл жерде Дебай функциясы деген ұғым енгізілген:

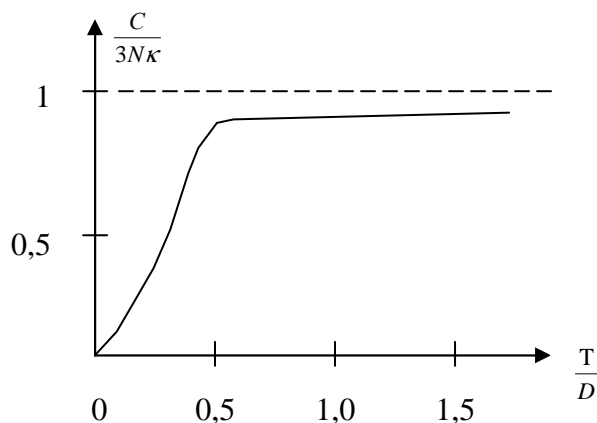
$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}. \quad (5.7.16)$$

Сонда жүйенің толық ішкі энергиясы мынаған тең

$$\bar{E} = U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = N\varepsilon_0 + 3N\kappa T D\left(\frac{D}{T}\right). \quad (5.7.17)$$

Жылушымдылығы:

$$C = 2N\kappa \left\{ D\left(\frac{D}{T}\right) - \frac{D}{T} D'\left(\frac{D}{T}\right) \right\}. \quad (5.7.18)$$



(5.7.15) – (5.7.18) формулалар қатты дененің термодинамикалық параметрлерін табуға арналған интерполяциялау формулалары мына 5.1-суретте дененің жылу сиымдылығының температура бойынша өзгерісін көрсететін график берілген.

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3} \quad (x \gg 1).$$

$D(x)$  тың мәнін (5.7.18)ге қойып, мынаны табамыз:

$$C = \frac{12N\kappa\pi^4}{5} \left(\frac{T}{D}\right)^3.$$

$C$  ның бұл өрнегі (5.7.8) дегі мәнімен сәйкес. Жоғары температура ( $T \gg D$ ) Дебай функциясының аргументі өте аз шама  $x \ll 1$ , онда  $D(x) \approx 1$ ,  $C = 3N\kappa$ .

Сөйтіп Дебай формуласы бойынша дене жылу сиымдылығы ..... қатынасы бойынша универсал функция.

Қарапайым құрылысы бар денелер үшін Дебай формуласы жақсы қортынды береді. Ал құрылысы күрделі денелер үшін бұл формуланы қолдануға болмайды. Өйткені мұндай денелердің тербеліс спектрі өте күрделі. Жоғарыдағы модельдік функция олар үшін дұрыс қортынды бермейді.

## 5.8 Айныған ферми-газ. Металлдардағы электрон газы

Төменгі температурадағы ферми-газдың қасиеттерін зерттеудің маңызы өте үлкен.

Әсіресе электрондық газдарға ферми-статистикасын қолдануды принциптік мәні бар. Абсолют нөл температурадағы электрондық газ толығымен айныған ферми-газ. Мұндай газдағы электрондардың кванттық күйлер бойынша орналасуы газдың толық энергиясының мәні ең төмен болуын қамтамасыз етеді.

Ал әрбір кванттық күйде бір ғана электрон орналасатын болса (Паули принципі), онда толық энергия өзінің минимальды мәнін алу үшін электрондар ең төменгі деңгейлеріне ғана ( $\varepsilon_0 = 0$  ден белгілі бір ең үлкен мәні  $\varepsilon_\alpha = \mu_0$ ) орналасуы тиіс. Ол деңгейлердің саны жүйе электрондар санымен ғана анықталады.

Фермиондардан тұратын осындай газды қарастырайық. Ондағы бөлшектер саны үшін мына теңдік орындалады (5.4.7):

$$N = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (5.8.1)$$

Бұл теңдіктегі  $\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) \gg 1$  теңсіздігі орындалуы үшін (температура, алғашқыда, жоғары деп есептегенде) химиялық потенциал теріс сан. Енді температураны төмендете бастағанда (интеграл өзінің мәнін өзгертпеуі тиіс) химиялық потенциалдың мәні жоғарылай бастауы тиіс (яғни оның абсолют мәні төмендей береді). Фермиондар үшін  $\mu$  оң сан болуы да мүмкін, өйткені бөлшектің бөліміндегі 1 дің таңбасы «+» температура абсолют нөлге жеткен кезде  $T = 0$  химиялық потенциал өзінің максимал мәніне жетеді  $\mu_0$ .

Дәл осы жағдайдағы, яғни  $T \rightarrow 0$ ,  $\mu \rightarrow \mu_0$  болған кездегі жүйенің түрлі күйлеріндегі бөлшектердің орташа санын табайық.

$$\text{Абсолют жанында } \bar{n}_\alpha \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \mu_0}{kT}\right) + 1}.$$

Егер  $\varepsilon_\alpha < \mu_0$ ,  $T \rightarrow 0$  болғанда,  $\bar{n}_\alpha \rightarrow 1$ .

Ал, егер  $\varepsilon_\alpha > \mu_0$ ,  $T \rightarrow 0$  болғанда  $\bar{n}_\alpha \rightarrow 0$ .

Басқа сөзбен айтқанда, абсолют ноль температура жанында энергиясы  $\varepsilon_\alpha < \mu_0$  барлық күйлер электронмен толтырылған, ал  $\varepsilon_\alpha > \mu_0$  энергиясы бар барлық күйлерде бірде бөлшек жоқ. Осындай шегаралық күйді ( $\varepsilon_\alpha = \mu_0$  энергиясы бар) ферми деңгейі деп атайды. Оның энергиясын  $\mu_0 = \varepsilon_F$  деп белгілейік те, оның мәнін (электрондар үшін) табайық. Ол үшін  $V$  көлемде еркін қозғалып жүрген, энергиялары ферми энергиясынан төмен  $\varepsilon < \varepsilon_F$  бөлшектердің кванттық күйлер санын табайық.



Ондай күйлердің санын статистикалық салмақ деп атағанбыз:

$$\xi(\varepsilon_F) = \int_0^{\varepsilon_F} d\xi(\varepsilon) = aV(\varepsilon) = aV \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} aV \varepsilon_F^{3/2}.$$

Бұл күйлердің бәрі  $T \rightarrow 0$  кезінде толығымен электрондармен толтырылған. Мұндай күйлердің саны бөлшек саны; олардың әр қайсысында бір бөлшектен орналасқан. Сондықтан, барлық бөлшек саны

$$N = \frac{2}{3} aV \varepsilon_F^{3/2}. \quad (5.8.2)$$

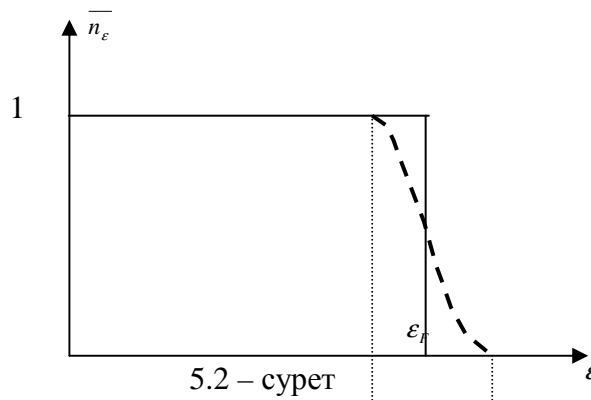
Мұндағы  $a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}$ , электрондар үшін  $\xi = 2$ .

Соннда ферми деңгейінің энергиясы:

$$\varepsilon_F = \frac{\pi^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.8.3)$$

ге тең.

Сөйтіп, ферми үлестіруі  $T \rightarrow 0$  шегінде «тектішек» функцияға айналады:  $\varepsilon < \mu_0 = \varepsilon_F$  болғанда 1ге тең, ал  $\varepsilon > \varepsilon_F = \mu_0$  болғанда нөлге тең. Ол 5.2-суретте көрсетілген.



5.2 – сурет

Жоғарыда айтқанымыздай, ферми-энергиясынан төменгі күйлерде орналасқан бөлшектер бейберекет жылулық қозғалысқа қатыспайды. Бірақ, олар газ қысымына едәуір үлес қосады, өйткені ферми энергиясы  $\varepsilon_F$  денелерде үлкен мән алуы да мүмкін, сондықтан ондай электрондардың жеткілікті импульсі бар.

Ферми-газдың энергиясын табу қиын емес.

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} = \left| \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_0}{kT}}} \approx \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \right| =$$

$$= aV \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} aV \varepsilon_F^{5/2} \quad (5.8.4)$$

$a$  мен  $\varepsilon_F$  тің мәнін (5.8.4) қойып  $U$  дың мәнін аламыз

$$U = B \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}, \quad B = \frac{\pi^{4/3} 3^{3/5}}{10} \cdot \frac{\hbar^2}{m}.$$

Газ қысымы:

$$P = \frac{2}{3} U \cdot \frac{1}{V} = \frac{2}{3} B \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (5.8.5)$$

Осы теңдік ферми-газдың төменгі температурадағы күй теңдеуі. Абсолют нөл жанында ферми-газдың қысымы температураға тәуелді емес, тек газ тығыздығының  $5/3$  дәрежесімен анықталады. Абсолют нөл жанында электрон газ қысымы өте жоғары; үй температурасындағы классикалық идеал газдың қысымынан әлде қайда үлкен. Өйткені  $T=0$  кезіндегі электрондардың орташа квадраттың жылдамдығы

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3}{5} \frac{P_F}{m}} = \sqrt{\frac{3}{5} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} \frac{\hbar}{m}},$$

сан мәндерін қойғанда  $\frac{N}{V} \sim (10^{22} \div 10^{23}) \text{ см}^{-3}$   $\sqrt{v^2} \sim 10^7 \div 10^8 \text{ см/с}$ .

Ферми-газ үшін осылайша табылған қатыстардың қолдану шектерін табу қиын емес. Олардың шегі  $T \ll T_B$ , ал  $kT_B \sim \varepsilon_F$  ферми-деңгейі арқылы табылады. Бұл шарттың мағынасы – электрондардың көпшілігі жылулық қозғалысқа сол кезде ғана қатыса алады, егер жылулық қозғалыстың орташа энергиясы ферми энергиясына жақын болғанда. Ал егер  $T > T_B$  болса, газдың айнауы жоғалады, яғни кванттық қасиеттері әлсіз байқала бастайды.

Идеал ферми-газға мысал ретінде металл ішіндегі электрондар газын алайық. Металлдық кристаллдар құралғанда атомдар бір не екі рен иондалып, босаған электрондары электрон газын құрайды. Сонда металдың  $1 \text{ см}^3$  көлемінде кемінде  $10^{22} \div 10^{23}$  электрон орналасады. Сондықтан электрон газының тығыздығы кәдімгі газдардың нормалы тығыздығынан әлде қайда үлкен.

Электрондардың орташа толық энергиясымен санының арасындағы байланыс (5.8.2) мен (5.8.4) теңдіктері арқылы табылады.

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F; \quad \bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F.$$

Мысалы, күміс металының тығыздығы  $\rho = 10^{22} / \text{см}^3$ . Сонда  $1 \text{ см}^3$  көлемдегі электрон саны  $n = \rho \frac{N_A}{A}$ ;  $N_A$  – Авогадро саны,  $A$  – атомдық салмағы.

Күміс үшін  $\varepsilon_F \approx 5 \text{ эв}$ .

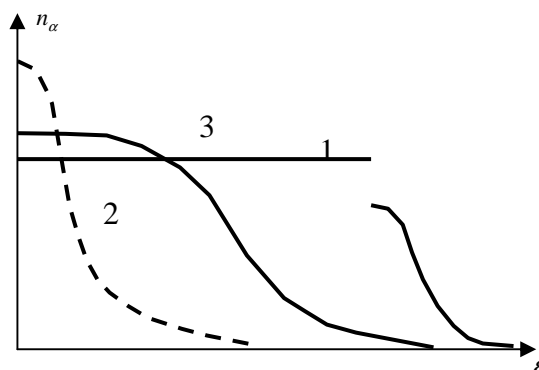
Мұндай электрон газының айну температурасы  $T_B = \varepsilon_F / k \approx 5 \cdot 10^4 \text{ К}$ . Сондықтан металлдардағы электрон газы күшті айныған. Олай болса мұндай газдың металл жылусиымдылығына қосатын үлесі жоқ. Классикалық көз қарас бойынша металлдағы электрон саны ион санымен бірдей, сондықтан жылу сиымдылыққа электронның үлесі кристалл торының үлесінен кем болмауы керек. Ал квант теориясында электрондардың толық энергиясы  $U$  температураға тәуелді емес. Олай болса оның  $C_V = 0$ .

Тәжірибеде квант теориясының тұжырымын растайды. Үй температурасының өзінде ( $T \sim 300 \text{ К}$ ) электрондардың көпшілігі  $\varepsilon < \varepsilon_F$  деңгейлерде орналасқан.

Сондықтан энергиясы ферми-деңгейінің энергиясына жақын электрондар ғана жылу қозғалысына қатысады. Жылу қозғалысына электрондарды қатыстыру үшін ферми-деңгейіне жақын орналасқан бөлшектерді  $\varepsilon_F$  ден жоғары жатқан бос деңгейлерге ауыстыру керек. Ондай ауыстуларда жасауға жылулық қозғалыстың интенсивтігі жете де бермейді. Дегенмен аз да болса ферми-деңгейіне жақын энергиясы бар электрондар ғана осындай ауысу құбылысына қатысып жатады яғни жылулық қозғалысқа энергиясы  $\varepsilon_F \pm kT$  зонасында жатқан электрондар ғана қатысады. Ондай бөлшектердің тығыздығы өте аз, температурамен байланысы мына түрде болуы мүмкін  $n \sim \frac{N kT}{V \varepsilon_F}$ . Осындай электрондардың болу себебінен ғана электрон газының ішкі энергиясына температураға тәуелді қосымша қосылады.

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right). \quad (5.8.6)$$

Ондай болса металлдардың жылусиымдылығына электрондардың қосатын үлесі өте аз.



### 5.3 – сурет

Соңында үш үлестіруді салыстыру үшін мына 5.3-суретте олардың төменгі температурадағы үш қисығы берілген:

1 – ферми, 2 – Бозе, 3 – Максвелл-Больцман үлестіруі. Бозе үлестіруі ...дің айналасында сүйір максимум – бозе-конденсат құбылысын өрнектейді. Бұл қисықтар үш үлестірудің айырмашылығын анық сипаттайды. Ферми үлестіруі үшін бөлшектердің аса көпшілігі  $\varepsilon < \varepsilon_F$  деңгейлерде орналасатынын, ал бозе бөлшектер болса басым көпшілігі  $\varepsilon = 0$  деңгейге жиылатынын ал Максвелл-Больцман үлестіруі екі қисықтың аралығында жататынын анық көріп отырмыз.

### 5.9. Фонондар

Қатты дененің кристалл тоорындағы тербелістерді квант теориясында қарастырудың басқа айрықша жолы бар. Адамдардың әрбір уақыт моментінде ығысуынан туған толқындардың орнына квант теориясында фонон деген ұғым енгізеді. Фонондар кристалл торы бойымен тарайтын квазібөлшектер ретінде қарастырылады. Олардың да кәдімгі реал бөлшектер тәрізді энергиясы, қозғалу бағыты, соған сай импульсі бар деп есептеледі. Фононның энергиясы квант механикасындағы гармониялық осциллятордың энергиясы тәрізді тербеліс жиілігімен мына түрде байланысқан

$$\varepsilon = \hbar\omega. \quad (5.9.1)$$

Жарық кванты-фотондар энергиясыда дәл осылай электромагнит толқындар жиілігімен байланысқанын білеміз. Фонон квазиимпульсінің толқындық векторымен байланысыда фотондардікі тәрізді

$$\vec{\rho} > \hbar\vec{\kappa}. \quad (5.9.2)$$

Фононның жылдамдығы оған сәйкестіндірілетін классикалық толқындардың топтық жылдамдығымен анықталады  $\vec{v} = \frac{\partial\omega}{\partial\vec{\kappa}}$ . Оны бөлшектің энергиясы, импульсі мен жылдамдығының арасындағы байланысты көрсететін түрде жазуға да болады

$$\vec{v} = \frac{\partial\varepsilon(\vec{\rho})}{\partial\vec{\rho}}. \quad (5.9.3)$$

Кристалл торының классикалық тербеліс спектірінің қасиеттері толығымен фонондардың энергетикалық спектріне, яғни энергиясы мен квазиимпульсінің арасындағы байланысқа алмастырылады. Тербеліс санының тығыздығы фононның кванттық кү»

санының тығыздығы деп есептеледі.

Гармониялық жуықтау бойынша толқындардың еркін қозғалысы, квант теориясында, өзара әсерлеспейтін фонондардың еркін қозғалысы ретінде қарастырылады. Егер толқынның таралуының келесі жуықтауын есепке алсақ, онда кванттың көз қарас бойынша оларды фонондардың серпімді және түрлі серпімсіз қозғалыстарының өзара әсерлесуі деу керек. Осы соқтығыстардың арқасында фонон газында жылулық тепе-теңдік орнығады.

Мұндай процесстер кезінде энергияның және квазиимпульстің сақтау заңдары орындалады. Кристалл торында көптеген бірдей фонондар тууы мүмкін, яғни әр кванттық күйде бірнеше фонондар орналсуы мүмкін. Басқа сөзбен айтқанда фонондық газ Бозе статистикасына бағынады. Оның үстіне фонондардың толық саны кванттық күйлердің тепе-теңдік шартымен анықталса, яғни:

$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0,$$

онда фонон газының химиялық потенциалы нөлге тең  $\mu = 0$ . Сондықтан әр кванттық күйдегі фонондардың орта саны Бозе үлестіру бойынша анықталады

$$\bar{n}_\rho = \frac{1}{\left( \exp\left( \frac{\varepsilon(\rho)}{\kappa T} \right) - 1 \right)}. \quad (5.9.4)$$

Жоғары температураларда  $\bar{n}_\rho = \kappa T / \varepsilon(\rho)$ , яғни фонон саны берілген күйде температураға пропорционал.

Осы жерде, барлық макрожүйелердің кванттық энергетикалық спектрінде айрықша роль атқаратын түрлі квазибөлшектердің бір түрі фонон екенін атап өтуіміз керек. Квант теориясында макроденелердің барлық әлсіз қозу күйлерін элементар қозу күйлер жиынтығы деп қарайды. Осы элементар қозулар берілген көлемде қозғалыс жүрген квазибөлшектер түрінде алынады. Егер мұндай элементар қозулар саны аз болса, олар өзара әсерлеспейді, олардың жиынтығын квазибөлшектердің идеал газы деп есептейді. Екінші жағынан элементар қозу ұғымын денелердегі атомдардың коллективтік қозғалысын қарастырудың кванттық әдісі деп есептеу керек.

Мұндай дербелістер қатты денелерде әлсіз, сондықтан оларды гармониялық деуге болады. Сондықтан қатты денедегі фонондар әсерлесуі өте аз, оларды идеал газ ретінде қарастыру орынды деуге болады.

Енді қатты денелердің термодинамикалық шамаларын фонондар спектрі бойынша анықтайық.

Термодинамикалық тепе-теңдіктегі қатты дененің бос энергиясы фонондардың

үздіксіз күйлері бойынша былайша жазылады:

$$F = N\varepsilon_0 + \kappa T \sum_{\alpha=1}^{3N} \int \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{\kappa T} \right) \right) \frac{V d^3 \vec{\rho}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (5.9.5)$$

мұндағы қосынды спектрдің барлық құраушылары бойынша алынса, интеграл испульстің барлық мәнімен анықталады. Термодинамикалық басқа шамалар осы  $F$  арқылы табылады.

Фонон туралы енгізілген ұғымдарды квант теориясында жүйе торының дербелісін анық сипаттау арқылы көрсетейік.

Кристалл торының тербеліс қозғалысын жазық қума толқындар жиынтығы түрінде жазуға болады. Еркін электромагнит өрісі де осы тәрізді өрнектеледі. Тордың көлемі өте үлкен болса толқын векторы  $\vec{k}$  көптеген дискретті мән алады. Сонда атомдардың ығысуы  $\vec{u}_S$  дискретті қосынды түрінде былайша жазылады.

$$\vec{U}_S(t, \vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^{3N} \sum_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k}\alpha} e_S^{(\alpha)}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}_n} + a_{\vec{k}\alpha}^* e_S^{(d)*} e^{-i\vec{k}\vec{r}_n} \right). \quad (5.9.6)$$

$N$  – тор уяшығының саны. Жинақтау барлық тербеліс спектрі  $\alpha$ ,  $\vec{k}$ -ның мәні бойынша жасалады.

$e_S^{(\alpha)}$  – тербелістің поляризациялану векторы

$a_{\vec{k}\alpha}$  – коэффициенттері, гармониялық тербеліс теңдеуіндегі амплитудалар:

$$\ddot{a}_{\vec{k}\alpha} + \omega_{\alpha}^2(\vec{k}) a_{\vec{k}\alpha} = 0. \quad (5.9.7)$$

Олар уақытпен экспонента функциясы бүрінде байланысқан, яғни  $a_{\vec{k}\alpha} \sim \exp[-i\omega_{\alpha}(\vec{k})t]$  сондықтан (5.9.6) теңдігіндегі қосындының әр мүшесі  $\vec{k}\vec{r}_n - \omega_{\alpha}t$  – айырымының функциясы, яғни олар  $\vec{k}$  бағытында тарайтын, жиілігі  $\omega_{\alpha}$ , толқындар.

Тор қозғалысының теңдеуін канондық түрге келтіруге болады. Ол үшін мынадай түрлендіру арқылы канондық айнымалылар енгізеді:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\vec{k}\alpha} &= \sqrt{m}(a_{\vec{k}\alpha}) + a_{\vec{k}\alpha}^* \\ P_{\vec{k}\alpha} &= -i\omega_{\alpha}(\vec{k})\sqrt{m}(a_{\vec{k}\alpha} - a_{\vec{k}\alpha}^*) = \dot{Q}_{\vec{k}\alpha} \end{aligned} \right\}. \quad (5.9.8)$$

Бұдан  $a_{\vec{k}\alpha}$  мен  $a_{\vec{k}\alpha}^*$  ны тауып, оны тербеліс гамильтоннанына қойып, мына түрде жазамыз:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{k}} \left[ P_{\vec{k}\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2(\vec{k}) Q_{\vec{k}\alpha}^2 \right]. \quad (5.9.9)$$

Сонда Гамильтонның бір теңдеуі  $\frac{\partial H}{\partial P_{\kappa\alpha}} = \dot{Q}_{\kappa\alpha}$

$\underline{P}_{\kappa\alpha} = \dot{Q}_{\kappa\alpha}$  теңдігін, екінші теңдеуі  $\frac{\partial H}{\partial Q_{\kappa\alpha}} = -\dot{P}_{\kappa\alpha}$  тор қозғалысының теңдеуін береді.

$$\ddot{Q}_{\kappa\alpha} + \omega_{\alpha}^2(\vec{\kappa})Q_{\kappa\alpha} = 0.$$

Сөйтіп,  $H$  – гармониялық осциллятордың жеке дербелістерінің жиынты-гомильтон функциясы.

Классикалық тербеліс қозғалысын осылай сипаттау кванттық теорияға ауысуға оңай жол салады. Кванттық теорияда бұл конондық айнымалыларды жалпыланған координат пен импульсті  $Q_{\kappa\alpha}$ ,  $P_{\kappa\alpha}$ , операторлар деп қарастырады. Олар мынадай коммутациялық қатысқа бағынулары керек:

$$\hat{P}_{\kappa\alpha} \hat{Q}_{\kappa\alpha} - \hat{Q}_{\kappa\alpha} \hat{P}_{\kappa\alpha} = -i\hbar. \quad (5.9.10)$$

Гомильтон функциясы  $H$  та операторға ауыстырылады, оның өзіндік мәні осциллятордың – фононның энергиясын береді

$$E = \sum_{\alpha\kappa} \hbar\omega_{\alpha}(\vec{\kappa})(n_{\kappa\alpha} + 1/2). \quad (5.9.11)$$

Осылайша квант теориясында фонон ұғымы енгізіледі. Сөйтіп тордың қозған күйін элементар козулар (квазибөлшектер) жиынтығы деп, әр қайсысының энергиясы  $\hbar\omega(\vec{\kappa})$  ға тең, кванттық сандар  $n_{\kappa}$  квазибөлшектер күйін толтыратын сандар деп қарастыру керек. Ал (5.9.11) дегі  $n_{\kappa\alpha} = 0$  деп есептегенде қалатын  $\sum \hbar\omega_{\alpha}/2$  «н-лд3к энергияны» дененің негізгі күйінің энергиясына қосып жіберу керек. Гармониялық осциллятордың белгілі қасиеттері бойынша квантмеханикалық оператор  $\omega_{\alpha}(\vec{\kappa})\hat{Q}_{\kappa\alpha} \pm iP_{\kappa\alpha}$  дың матрицалық элементтерінде  $n_{\kappa\alpha}$  саны бірге ғана өзгереді. Атап айтқанда жаңа операторлар енгізіледі:

$$\left. \begin{aligned} \hat{C}_{\kappa\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\alpha}(\vec{\kappa})}} \left[ \omega_{\alpha}(\vec{\kappa})\hat{Q}_{\kappa\alpha} + iP_{\kappa\alpha} \right] \\ \hat{C}_{\kappa\alpha}^{+} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\alpha}(\vec{\kappa})}} \left[ \omega_{\alpha}(\vec{\kappa})\hat{Q}_{\kappa\alpha} - iP_{\kappa\alpha} \right] \end{aligned} \right\}. \quad (5.9.12)$$

Мұндай операторлардың нөлге тең емес матрицалық элементтері мыналар ғана

$$\langle n_{\kappa\alpha} - 1 | \hat{C}_{\kappa\alpha} | n_{\kappa\alpha} \rangle = \langle n_{\kappa\alpha} | \hat{C}_{\kappa\alpha}^{+} | n_{\kappa\alpha} - 1 \rangle = \sqrt{n_{\kappa\alpha}}. \quad (5.9.13)$$

Жаңа операторлардың коммутациялық ережелері (5.9.10) мен (5.9.12) теңдік шығарылады

$$\hat{C}_{\kappa\alpha} \hat{C}_{\kappa\alpha}^+ - \hat{C}_{\kappa\alpha}^+ \hat{C}_{\kappa\alpha} = 1. \quad (5.9.14)$$

(5.9.13) матрицалық элементтерден жаңа операторлардың физикалық мәні көрініп тұр:  $C_{\kappa\alpha}$  мен  $C_{\kappa\alpha}^+$  берілген күйде бір фононды жою және тудыру операторлары болып табылады. Квант механикасында ығысу векторы да оператор енді оны былайша жазатын:

$$\vec{U}_s(\vec{n}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\alpha\kappa} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha(\vec{\kappa})}} \left[ \hat{C}_{\kappa\alpha} e_S^{(\alpha)}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\vec{r}_n} + \hat{C}_{\kappa\alpha}^+ e_S^{(\alpha)*} e^{-i\vec{\kappa}\vec{r}_n} \right]. \quad (5.9.15)$$

Гамильтонианның ангармониялық мүшелері осы  $\hat{U}_s$  операторы арқылы фононды жою және туу операторларының түрлі көбейтінділері арқылы өрнектеледі. Ол мүшелер фонондардың түрліше шашырау процесстеріндегі фонондық толтыру сандарының өзгерістерін сипаттайды.