

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

КВАНТОВАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИКА

Учебное пособие для вузов

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2010

Утверждено научно-методическим советом физического факультета
25 мая 2010 г., протокол № 5

Авторы А. Н. Алмалиев, И. В. Копытин, С. И. Мармо, Т. А. Чуракова

Рецензент д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой цифровых технологий
ВГУ С. Д. Кургалин

Учебное пособие подготовлено на кафедре теоретической физики физическо-
го факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендовано для студентов 4 курса дневного отделения физического фа-
культета Воронежского государственного университета.

Для специальности 010701 — Физика

Содержание

Квантовая статистика	4
1. Квантовое каноническое распределение	4
2. Квантовые идеальные газы	15
Физическая кинетика	29
3. Кинетическая теория газов. Уравнение Больцмана	29
4. Медленные процессы. Уравнение Фоккера—Планка	36
Список литературы	46

Квантовая статистика

1. Квантовое каноническое распределение

Напомним, что в классической статфизике основным объектом является функция распределения $w(p, q)$, которая определяет вероятность $dw(p, q) = w(p, q)dpdq$ нахождения системы в состояниях с координатами и импульсами в интервалах $(q, q + dq)$ и $(p, p + dp)$, а также позволяет рассчитать средние значения физических величин, зависящих от p и q . В частности, наиболее важной является функция распределения для изотермической системы (каноническое распределение Гиббса)

$$w(p, q) = e^{\frac{F-H(p,q)}{kT}}, \quad (1.1)$$

где $H(p, q)$ — функция Гамильтона системы, F — свободная энергия. Очевидно, что в квантовом случае функция распределения вида (1.1), зависящая от p и q , не имеет смысла, так как в силу соотношений неопределённости Гейзенберга координата и импульс квантовой частицы не могут быть измерены одновременно.

В квантовой статистике макроскопические характеристики конкретного тела определяются статистическим оператором $\hat{\rho}$ этого тела (макросистемы), позволяющим рассчитать макропараметры с использованием общего формализма матрицы плотности [6]. При этом постулируется, что для контактирующей с термостатом изотермической системы оператор $\hat{\rho}$ имеет вид (1.1) с заменой функции Гамильтона на оператор Гамильтона, $H(p, q) \rightarrow \hat{H}$, т.е.

$$\hat{\rho} = e^{\frac{F-\hat{H}}{kT}}.$$

Явное выражение для оператора $\hat{\rho}$ в энергетическом представлении определяется матричными элементами $\hat{\rho}$ на собственных функциях оператора Гамильтона \hat{H} системы (рассматриваемой как замкнутая подсистема термостата):

$$w_{nm} = \langle \psi_n | e^{\frac{F-\hat{H}}{kT}} | \psi_m \rangle = \left\{ e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right)^l}{l!} \right\} = \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right) \delta_{mn}.$$

Таким образом, статистический оператор $\hat{\rho}$ изотермической системы диагонален в энергетическом представлении, а его диагональные элементы $w_{nm} = w_n$ (которые дают вероятность нахождения системы в состоянии ψ_n) и представляют собой *квантовое каноническое распределение*, которое заменяет клас-

статистическое распределение Гиббса:

$$w_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right). \quad (1.2)$$

Теперь статистическое среднее может быть вычислено так:

$$\bar{f} = \sum_n w_n \langle n | \hat{f} | n \rangle. \quad (1.3)$$

Квантовое каноническое распределение записывают также в эквивалентном виде

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (1.4)$$

где Z — сумма состояний (статсумма), которая является квантовым аналогом интеграла состояний. Из условия нормировки квантового канонического распределения $\sum_n w_n = 1$ получаем выражения для статистической суммы:

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (1.5)$$

(суммирование проводится по состояниям $|n\rangle$) или

$$Z = \sum_{E_n} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (1.6)$$

(суммирование проводится по уровням энергии E_n , g_n — кратность вырождения уровня E_n).

Как и в классическом случае, статистическая сумма представляет собой основную расчетную характеристику для системы. Зная Z , можно определить все термодинамические функции системы по тем же формулам, что и для классической системы:

свободная энергия	$F = -kT \ln Z,$	
внутренняя энергия	$U = \bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T},$	(1.7)
энтропия	$S = -(\partial F / \partial T)_V,$	
уравнение состояния	$p = -(\partial F / \partial V)_T,$	
теплоемкость при постоянном объеме	$C_V = -(\partial U / \partial T)_V.$	

Проиллюстрируем на примерах квантовый статистический метод.

Пример 1

Вычислить статистическую сумму и среднюю энергию в расчете на один квантовый осциллятор в изотермической системе невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов.

Решение

Вначале необходимо найти стационарные состояния квантового осциллятора, решая соответствующее уравнение Шредингера. Поскольку решение данной квантовомеханической задачи хорошо известно из курса квантовой механики, воспользуемся им в готовом виде ([2], § 26)

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

$$\Psi_n(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad \xi = x \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/2},$$

где $H_n(x)$ — полином Эрмита, N_n — нормировочная константа. Для решения сформулированной задачи явный вид волновой функции в дальнейшем нам не потребуется. В задачах аналогичного типа вид волновой функции нужен лишь для ответа на вопрос о том, какова кратность вырождения уровней энергии. В данном случае каждому значению квантового числа n соответствует лишь одна функция Ψ_n , так что кратность вырождения $g_n = 1$. Следующий этап решения заключается в непосредственном расчете статистической суммы Z (формула (1.6)):

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}(n+1/2)} = e^{-\frac{\alpha}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} =$$

$$= e^{-\frac{\alpha}{2}} (1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + \dots + e^{-n\alpha} + \dots), \quad \alpha = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Данная сумма есть бесконечная геометрическая прогрессия со знаменателем $q = e^{-\alpha}$ и первым слагаемым $a_0 = 1$. Используя формулу для суммы бесконечной геометрической прогрессии $S_{\infty} = a_0/(1 - q)$, находим:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = (1 - e^{-\alpha})^{-1} \quad (1.8)$$

и

$$Z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \quad (1.9)$$

Среднюю энергию определяем по формуле (1.7):

$$\begin{aligned}\bar{E} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \right] = \\ &= kT^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2kT^2} + \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \frac{\hbar\omega}{kT^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}.\end{aligned}$$

Переносим экспоненту из числителя в знаменатель, окончательно получаем:

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (1.10)$$

Как известно, средняя энергия классического осциллятора $\bar{E}_{\text{кл}} = kT$ определялась только температурой системы и не зависела от частоты (энергия системы равномерно распределена по осцилляторам). Средняя энергия квантового осциллятора зависит и от температуры T , и от частоты ω , т.е. в системе осцилляторов, имеющих различные частоты, средняя энергия отдельных осцилляторов будет различна. Рассмотрим предельные случаи формулы (1.10). Пусть температура системы такова, что $kT \gg \hbar\omega$ (высокие температуры или малые частоты). При этом показатель экспоненты $\hbar\omega/kT \ll 1$, и можно воспользоваться приближенным выражением $e^x \approx 1 + x$, т.е.

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Тогда

$$\bar{E} \underset{kT \gg \hbar\omega}{\approx} kT, \quad (1.11)$$

т.е. как у классического осциллятора (проверьте, что поправка к (1.11) имеет относительную малость $(\hbar\omega/kT)^2$). Следовательно, при температурах, значительно превышающих характеристическую температуру $T_0 = \hbar\omega/k$, квантовый результат переходит в классический.

Предположим теперь, что $kT \ll \hbar\omega$ (случай низких температур или высоких частот). Тогда $\hbar\omega/kT \gg 1$ и $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \gg 1$, что позволяет в знаменателе формулы (1.10) пренебречь единицей:

$$\bar{E} \underset{kT \ll \hbar\omega}{\approx} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (1.12)$$

т.е. получаем энергию нулевых колебаний.

Отсюда следует, что при низких температурах теплоемкость

$$C_V = (\partial \bar{E} / \partial T)_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

Данные результаты используются в квантовой теории теплоемкости твердых тел и газов, когда рассматривают колебательные степени свободы частиц системы.

Расчет, который выполнен в примере 1, является точным, поскольку точно вычислена статистическая сумма Z . Точно вычислить статсумму удается не всегда, тем не менее, можно исследовать поведение решения, рассматривая предельные случаи низких и высоких температур. Такой путь исследования решения иллюстрируется в примере 2.

Пример 2

В предельных случаях низкой и высокой температуры вычислить статистическую сумму, среднюю энергию и теплоемкость для квантового ротатора с моментом инерции I .

Решение

Квантовый ротатор — система, для которой гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (1.13)$$

где \hat{L} — оператор момента количества движения. Поскольку спектр собственных значений и собственные функции оператора \hat{L}^2 известны:

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.14)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферические функции, $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, то можно сразу написать и решение стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

с гамильтонианом (1.13). Сравнивая последнее уравнение с равенством (1.14), получаем: $\Psi = Y_{lm}(\theta, \varphi)$,

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}; \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l. \quad (1.15)$$

Из (1.15) следует, что спектр квантового ротатора вырожден по магнитному квантовому числу m и кратность вырождения составляет $g_l = 2l + 1$. Сумма по состояниям имеет вид:

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} g_l e^{-\frac{E_l}{kT}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_0}{2T} l(l+1)}, \quad (1.16)$$

где введена характеристическая температура $T_0 = \hbar^2/Ik$. (Заметим, что в любой задаче можно ввести характеристическую температуру, поскольку показатель экспоненты содержит T , а в целом он должен быть безразмерным. Говоря о высоких или низких температурах, мы, по сути дела, должны сравнивать T с T_0 . В примере 1 роль характеристической температуры играла величина $T_0 = \hbar\omega/k$). Точное суммирование в (1.16) выполнить не удастся, и мы рассмотрим предельные случаи.

а) Случай низких температур ($T \ll T_0$).

Отношение $T_0/T \gg 1$ и $e^{-T_0/T} \ll 1$. Поэтому последовательные члены в сумме (1.16) убывают по экспоненте, т.е. очень быстро, и можно ограничиться в сумме только первыми двумя членами ($l = 0$ и $l = 1$):

$$Z \approx 1 + 3e^{-T_0/T}; \quad \ln Z \approx \ln(1 + 3e^{-T_0/T}) \approx 3e^{-T_0/T}$$

(мы воспользовались приближенным выражением: $\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$). Средняя энергия

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = 3ke^{-T_0/T}$$

и теплоемкость

$$C_V = (\partial \bar{E} / \partial T)_V = 3k \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-T_0/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

б) Случай высоких температур ($T \gg T_0$).

В показателе экспоненты из (1.16) имеется малый параметр $T_0/T \ll 1$, поэтому при возрастании l от нуля до $l \sim \sqrt{T/T_0}$ члены ряда меняются медленно. При $l \gg \sqrt{T/T_0}$ члены ряда быстро убывают (отношение соседних членов порядка $e^{-\frac{T_0}{T}l}$, т.е. экспоненциально малое), что обеспечивает сходимость ряда. Поскольку в существенной области сумма (1.16) состоит из большого числа медленно изменяющихся слагаемых, то ее можно рассматривать как интегральную и записать

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_0}{2T}l(l+1)} \overbrace{\Delta l}^{=1} \approx \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_0}{2T}l(l+1)} dl.$$

Заменяя переменную интегрирования на $x = \frac{T_0}{2T}l(l+1)$, получим

$$Z = \frac{2T}{T_0} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{2T}{T_0}.$$

Средняя энергия

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = kT$$

и теплоемкость

$$C_V = (\partial \bar{E} / \partial T)_V = k$$

в области высоких температур имеют такие же значения, как и в случае классического ротатора (проведите классический расчет!). Данные результаты используются в квантовой теории теплоемкости газов при рассмотрении вращательных степеней свободы.

Пример 3

Система состоит из N неподвижных частиц с внутренними степенями свободы. Энергия каждой частицы может принимать только два значения: ε_0 и ε_1 . Кратности вырождения уровней равны соответственно g_0 и g_1 . Температура системы T . Найти внутреннюю энергию и теплоемкость системы. Исследовать поведение теплоемкости как функции температуры.

Решение

Введем характеристическую температуру $T_0 = \Delta\varepsilon/k = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/k$. Удельная (в расчете на одну частицу) статистическая сумма, которая в данном случае состоит лишь из двух членов, приводится к виду

$$\tilde{Z} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T} \right). \quad (1.17)$$

Отсюда стандартными методами получаем:

$$\bar{E} = N \left(\varepsilon_0 + \frac{g_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)e^{-T_0/T}}{g_0 + g_1 e^{-T_0/T}} \right), \quad (1.18)$$

$$C_V = Nk \left(\frac{g_1}{g_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-T_0/T} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T} \right)^{-2}. \quad (1.19)$$

Из последнего выражения следует, что при низких температурах ($T \ll T_0$)

$$C_V \approx Nk \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-T_0/T}.$$

Таким образом, как и в примерах 1,2, $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, что обусловлено дискретным характером спектра энергии рассмотренных систем.

При высоких температурах ($T \gg T_0$)

$$C_V \approx Nk \frac{g_1}{g_0} \left(1 + \frac{g_1}{g_0}\right)^{-2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2,$$

т.е. $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \infty$. Обращение теплоемкости в ноль при высоких температурах обусловлено ограниченностью энергетического спектра. Действительно, согласно (1.4), (1.17) вероятности того, что отдельная частица имеет энергию ε_0 или ε_1 (заселенности уровней), равны

$$W_0 = \frac{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}, \quad W_1 = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}. \quad (1.20)$$

Средняя энергия системы следующим образом выражается через заселенности:

$$\bar{E} = N(\varepsilon_0 W_0 + \varepsilon_1 W_1). \quad (1.21)$$

Последняя формула следует из (1.18), но ее проще получить, вычисляя среднюю энергию как матожидание, а не через статистическую сумму. При увеличении температуры заселенности стремятся к постоянным значениям

$$W_0 = \frac{g_0}{g_0 + g_1}, \quad W_1 = \frac{g_1}{g_0 + g_1} \quad (1.22)$$

(при $T \rightarrow \infty$ все состояния нашей системы реализуются с одинаковой вероятностью, так что заселенности уровней определяются только их кратностью вырождения). В частности, верхний уровень насыщается (W_1 — монотонно возрастающая функция температуры, ограниченная значением (1.22)). Ясно, что при стремлении W_0 и W_1 к предельным значениям (1.22) система перестает воспринимать тепловую энергию при увеличении температуры (см. (1.21)), и ее теплоемкость устремляется к нулю. Очевидно, что такое поведение высокотемпературной теплоемкости характерно для любой системы с ограниченным спектром энергии (ср. задачу 1.3).

Пример 4

Вычислить статсумму и свободную энергию (в термодинамическом пределе) для одномерной модели Изинга.

Решение

Под моделью Изинга понимается правильная кристаллическая решетка, узлы которой могут по некоторому признаку (направлению спина, занятости разными атомами и т.д.) находиться в одном из двух возможных альтернативных состояний; при этом учитывается только парное взаимодействие соседних узлов решетки.

Гамильтониан модели Изинга в отсутствии внешнего поля задается выражением:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} s_i s_j, \quad (1.23)$$

где индексы i, j нумеруют узлы решетки, s_i — дискретная спиновая переменная, принимающая значения ± 1 ; J_{ij} — энергия взаимодействия спинов, находящихся в узлах i, j . Поскольку в модели Изинга учитывается взаимодействие только ближайших соседей, то в сумму (1.23) ненулевой вклад дают только слагаемые, для которых $j = i + 1$. Таким образом,

$$Z_N = \sum_{s_1, \dots, s_N = \pm 1} \exp \left(A \sum_{j=1}^{N-1} s_j s_{j+1} \right), \quad (1.24)$$

где $A = J/kT$, N — суммарное число спинов. Заметим, что s_N содержится только в последнем слагаемом суммы под знаком экспоненты. Это позволяет записать статсумму в виде

$$Z_N = \sum_{s_1, \dots, s_N = \pm 1} \exp \left(A \sum_{j=1}^{N-2} s_j s_{j+1} \right) \exp (A s_{N-1} s_N).$$

Видно, что суммирование по $s_N = \pm 1$ в (1.24) относится только к последней экспоненте и выполняется сразу же. Очевидно, что результат этого суммирования оказывается не зависящим ни от s_{N-1} , ни от всех остальных спинов:

$$\sum_{s_N = \pm 1} \exp (A s_{N-1} s_N) = 2 \operatorname{ch}(A s_{N-1}) = 2 \operatorname{ch}(A).$$

Это выражение можно рассматривать как рекуррентное соотношение для статсуммы:

$$Z_N = 2 \operatorname{ch}(A) \sum_{s_1, \dots, s_{N-1} = \pm 1} \exp \left(A \sum_{j=1}^{N-1} s_j s_{j+1} \right) = 2 \operatorname{ch}(A) Z_{N-1}.$$

Выбирая в качестве начального условия

$$Z_2 = \sum_{s_1, s_2 = \pm 1} \exp (A s_1 s_2) = \sum_{s_1 = \pm 1} 2 \operatorname{ch}(A s_1) = 4 \operatorname{ch}(A),$$

можно представить окончательный результат для статсуммы одномерной модели Изинга в виде:

$$Z_N = 2^N [\text{ch}(J/kT)]^{N-1}.$$

Получим выражение для свободной энергии этой системы в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$):

$$F = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{kT \ln Z}{N} = -kT [2 \text{ch}(J/kT)].$$

Видно, что полученная функция аналитична при всех температурах $T > 0$, поэтому рассматриваемая модель не может описать какой-либо фазовый переход. Действительно, если в упорядоченной цепочке из N спинов перевернуть все спины с $i > k$, то энергия системы изменится (в одной связи) на $\Delta E = 2J$. Всего есть N «перевернутых» состояний, поэтому изменение энтропии $\Delta S = k \ln N$, так что $\Delta F = 2J - kT \ln N$ (использовали уравнение Гиббса—Гельмгольца). Таким образом, при любой (отличной от нуля) температуре при достаточно большом N изменение свободной энергии $\Delta F < 0$, и упорядоченное состояние системы неустойчиво.

Укажем в заключение раздела основные шаги при решении задач на квантовое каноническое распределение:

1) вначале необходимо определить микросостояния системы, решая или используя готовое решение уравнения Шредингера для стационарных состояний;

2) затем следует найти величину статистической суммы Z точно или в предельных случаях низких и высоких температур в сравнении с характеристической температурой системы;

3) наконец, следует определить термодинамические характеристики системы, используя формулы (1.7).

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Найти статистическую сумму, среднюю энергию и теплоемкость для квантовой системы N невзаимодействующих двумерных гармонических осцилляторов. Частоты осцилляторов одинаковы и равны ω .

Указание: при решении уравнения Шредингера для двумерного осциллятора воспользоваться известным решением для одномерного осциллятора. При вычислении Z нужные суммы можно получить из соотношения (1.8) путем дифференцирования по параметру α .

1.2. Найти среднюю энергию трехмерного осциллятора в системе невзаимодействующих трехмерных осцилляторов.

Указание: спектр энергий трехмерного осциллятора $E_n = \hbar\omega(n + 3/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, кратность вырождения уровней $g_n = (n + 1)(n + 2)/2$. При вычислении статистической суммы руководствоваться указанием к задаче 1.1.

$$\text{Ответ: } E = \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{3\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

1.3. Система имеет невырожденный спектр $E_n = n\varepsilon$ ($n = 0, 1, 2, \dots, p - 1$). Определить среднюю энергию такой системы и исследовать её поведение в зависимости от температуры.

$$\text{Ответ: } E = \varepsilon \left(\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} - \frac{p}{e^{p\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \right) \rightarrow \begin{cases} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} & \text{при } kT \ll \varepsilon, \\ \frac{\varepsilon}{2}(p - 1) & \text{при } kT \gg \varepsilon. \end{cases}$$

1.4. Для случая низких и высоких температур вычислить сумму состояний, среднюю энергию и теплоемкость для системы N квантовых плоских ротаторов. Оператор Гамильтона для плоского ротатора $\hat{H} = \hat{L}_z^2/2I$, где \hat{L}_z — z -проекция оператора момента количества движения, I — момент инерции.

$$\text{Ответ: } E \approx 2NkT_0 e^{-\frac{T}{T_0}} \quad \text{при } T \ll T_0 = \frac{\hbar^2}{2Ik},$$

$$E \approx \frac{1}{2}NkT \quad \text{при } T \gg T_0.$$

1.5. Решить предыдущую задачу для системы N свободных частиц в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (ширина ямы a , масса частицы m).

$$\text{Ответ: } E \approx NkT_0 e^{-\frac{T}{T_0}} \quad \text{при } T \ll T_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2k},$$

$$E \approx \frac{1}{2}NkT \quad \text{при } T \gg T_0.$$

1.6. Разность энергий основного электронного состояния 1S_0 и первого возбужденного состояния 3S_1 атома гелия составляет $3,18 \cdot 10^{-11}$ эрг. Считая вероятность попадания атома гелия в более высоколежащее возбужденное состояние, чем первое, пренебрежимо малой, вычислить относительное число возбужденных атомов при температуре $6 \cdot 10^3$ К.

Примечание: верхний индекс в обозначениях 1S_0 и 3S_1 определяет мультиплетность по спину, которая в данном случае дает кратность вырождения соответствующих состояний.

Ответ: $6 \cdot 10^{-11}$.

Рекомендуемая литература:

[1, гл. III, § 1–3], [3, гл. 1], [5, гл. 2], [6, § 5, 6], [10, § 39, 40].

2. Квантовые идеальные газы

Для идеального газа из N тождественных частиц гамильтониан системы аддитивен (нет взаимодействия, точнее, в состоянии равновесия им пренебрегают):

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{h}_k,$$

где \hat{h}_k — оператор Гамильтона k -й частицы. Решение уравнения Шредингера для стационарных состояний системы $\hat{H}\Psi = E\Psi$ может быть записано через решение одночастичного уравнения Шредингера

$$\hat{h}\varphi_\alpha(\xi) = \varepsilon\varphi_\alpha(\xi)$$

(α — набор квантовых чисел, характеризующих одночастичное состояние, ε — соответствующая энергия) ([2], § 72):

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i,$$

n_i — число частиц с энергией ε_i (число заполнения);

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \hat{P}_{\nu} \{ \varphi_{\alpha_1}(\xi_1) \varphi_{\alpha_2}(\xi_2) \cdots \varphi_{\alpha_N}(\xi_N) \}$$

— для системы из частиц с полуцелым спином (ферми-частиц);

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \sum_{\nu} \hat{P}_{\nu} \{ \varphi_{\alpha_1}(\xi_1) \varphi_{\alpha_2}(\xi_2) \cdots \varphi_{\alpha_N}(\xi_N) \}$$

— для системы из частиц с целым спином (бозе-частиц). Оператор \hat{P}_{ν} проводит последовательные попарные перестановки координат частиц, ν — число переставленных пар. Определенная симметрия волновой функции Ψ накладывает строгие ограничения на числа заполнения n_i : для системы бозе-частиц $n_i = 1, 2, 3, \dots$ и для системы ферми-частиц $n_i = 0$ или 1 .

В представлении чисел заполнения квантовое каноническое распределение принимает вид:

$$w(n_1, n_2, \dots) = \frac{1}{Z} g(n_1, n_2, \dots) e^{-\frac{1}{kT} \sum_i n_i \varepsilon_i}. \quad (2.1)$$

Используя (2.1), можно определить с учетом ограничений, накладываемых на числа заполнения, среднее число частиц \bar{n}_i , имеющих в системе энергию ε_i при фиксированных значениях полной энергии системы E и числа частиц N , т.е. найти распределение частиц по одночастичным уровням энергии системы. Имеем:

а) система ферми-частиц (статистика Ферми—Дирака)

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1} \quad (2.2)$$

— распределение Ферми—Дирака;

б) система бозе-частиц (статистика Бозе—Эйнштейна)

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1} \quad (2.3)$$

— распределение Бозе—Эйнштейна.

В формулах (2.2), (2.3) μ — химический потенциал, значение которого не задается независимо, как в случае системы с переменным числом частиц, а определяется условием нормировки:

$$\sum_i \bar{n}_i = N. \quad (2.4)$$

Если одночастичный энергетический спектр системы близок к непрерывному, то удобно распределения переписать следующим образом:

$$d\bar{n}(\varepsilon) = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (2.5)$$

где

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \quad (2.6)$$

(знак «+» — для статистики Ферми—Дирака, знак «−» — для статистики Бозе—Эйнштейна) и $g(\varepsilon)d\varepsilon$ — число состояний частиц в интервале энергий $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$. Чтобы найти $g(\varepsilon)d\varepsilon$, запишем сначала число состояний для свободной частицы со спином s (в единицах \hbar) в объеме V , соответствующих изменению импульса от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$:

$$(2s + 1) \frac{V d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.7)$$

Интегрируя по углам и учитывая связь импульса и энергии, найдем число состояний, приходящихся на интервал энергий $d\varepsilon$. В нерелятивистском случае $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, что приводит к выражению

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{(2s+1)m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}V\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon. \quad (2.8)$$

Условие нормировки для непрерывного спектра имеет вид:

$$\int d\bar{n}(\varepsilon) = N. \quad (2.9)$$

Средняя энергия системы может быть найдена следующим образом:

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i \quad \text{или} \quad \bar{E} = \int \varepsilon d\bar{n}(\varepsilon). \quad (2.10)$$

Приведем примеры решения задач.

Распределение Ферми—Дирака

Пример 5

Для вырожденного электронного газа при условии $kT \ll \mu$ определить зависимость химического потенциала от температуры.

Решение

Электроны — ферми-частицы (спин полуцелый), и, следовательно, вырожденный электронный газ описывается распределением Ферми—Дирака. Так как спектр энергий электронов может считаться непрерывным, то воспользуемся распределением в виде (2.5)

$$d\bar{n}(\varepsilon) = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}. \quad (2.11)$$

Число состояний дается выражением (2.8), в котором следует положить $s = 1/2$. Химический потенциал определяется условием нормировки (2.9):

$$\int d\bar{n}(\varepsilon) = N \rightarrow \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (2.12)$$

Следовательно, задача сводится к вычислению интеграла $\int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon$ с фермиевской функцией $f(\varepsilon)$, определенной в (2.11). Вычислим более общий интеграл

$$F(\alpha) = \int_0^{\infty} \varepsilon^{\alpha} f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \alpha > 0, \quad (2.13)$$

значение которого необходимо знать для решения различных задач с распределением Ферми—Дирака. Проинтегрируем правую часть соотношения (2.13) по частям:

$$\begin{aligned} F(\alpha) &= \frac{\varepsilon^{\alpha+1}}{\alpha+1} f(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{\alpha+1} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\alpha+1} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \\ &= -\frac{1}{\alpha+1} \int_{-\mu/kT}^{\infty} (\mu + kTx)^{\alpha+1} f'(x) dx = \\ &= -\frac{\mu^{\alpha+1}}{\alpha+1} \int_{-\mu/kT}^{\infty} \left(1 + \frac{kT}{\mu} x\right)^{\alpha+1} f'(x) dx. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Здесь мы учли, что $f(\infty) = 0$ и ввели новую переменную $x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$. Выражение (2.14) точное, однако точный расчет интеграла невозможен. Для приближенного расчета необходимо проанализировать подынтегральное выражение и воспользоваться малостью $kT/\mu \ll 1$, данной в условии задачи.

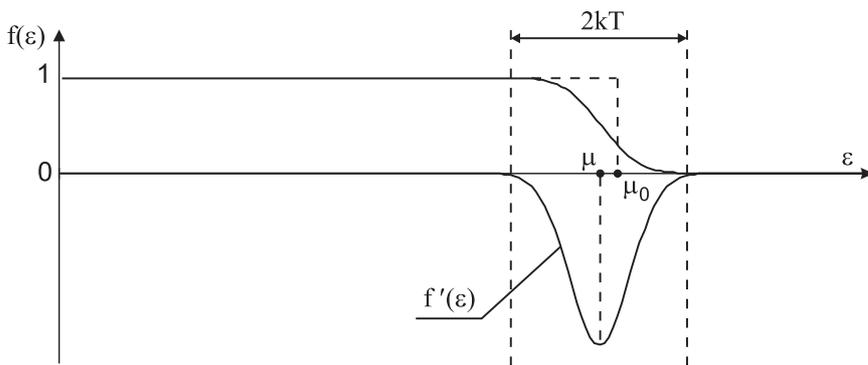


Рис. 1

На рисунке 1 представлено поведение функций $f(\varepsilon)$ и $f'(\varepsilon)$. Видно, что функция $f'(\varepsilon)$ отлична от нуля лишь в области $|\varepsilon - \mu| \lesssim kT$ и, следовательно, $f'(x) \neq 0$ лишь когда $x \lesssim 1$. Когда

$|x| > 1$, можно считать, что $f'(x) \approx 0$, и подынтегральное выражение в (2.14) обращается в нуль. Следовательно, интегрирование практически ограничено областью $-1 \leq x \leq 1$. Но тогда второе слагаемое в круглых скобках в (2.14)

много меньше единицы по абсолютной величине (у нас $\frac{kT}{\mu} \ll 1$), и член

$\left(1 + \frac{kT}{\mu}x\right)^{\alpha+1}$ можно разложить в ряд, ограничившись первыми членами разложения:

$$\left(1 + \frac{kT}{\mu}x\right)^{\alpha+1} \approx 1 + (\alpha + 1)\frac{kT}{\mu}x + \frac{\alpha(\alpha + 1)}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 x^2. \quad (2.15)$$

Мы использовали формулу

$$(1 + x)^\beta \underset{x \ll 1}{\approx} 1 + \beta x + \frac{\beta(\beta - 1)}{2}x^2.$$

Подставляя (2.15) в (2.14) и заменяя нижний предел на $-\infty$ (так как $\frac{\mu}{kT} \gg 1$, а в интеграле существенна лишь область $-1 \leq x \leq 1$), получаем:

$$F(\alpha) \approx -\frac{\mu^{\alpha+1}}{\alpha + 1} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + (\alpha + 1)\frac{kT}{\mu}x + \frac{\alpha(\alpha + 1)}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 x^2\right] f'(x)dx. \quad (2.16)$$

Проводя почленное интегрирование, находим:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f'(x)dx &= f(x)|_{-\infty}^{\infty} = \frac{1}{e^x + 1} \Big|_{-\infty}^{\infty} = -1; \\ \int_{-\infty}^{\infty} x f'(x)dx &= 0, \quad \text{так как функция } f'(x) = -\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \\ &= -\frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} \text{ — четная;} \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f'(x)dx &= -2 \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -\frac{\pi^2}{3} \end{aligned}$$

(последний интеграл вычисляется через ζ -функцию Римана, см. пример 8, и мы воспользовались известным результатом). Окончательно получаем:

$$F(\alpha) \approx \frac{\mu^{\alpha+1}}{\alpha + 1} \left[1 + \frac{\alpha(\alpha + 1)\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]. \quad (2.17)$$

Данное выражение справедливо при условии $kT \ll \mu$, поэтому во втором (поправочном) члене в квадратных скобках можно без потери точности заменить химический потенциал $\mu = \mu(T)$ на его значение μ_0 при $T = 0$ (см.

формулу (2.20) ниже):

$$F(\alpha) \approx \frac{\mu^{\alpha+1}}{\alpha+1} \left[1 + \frac{\alpha(\alpha+1)\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (2.18)$$

Именно данный результат часто используется в расчетах с фермиевским распределением.

Возвращаясь теперь к соотношению (2.12), можем написать:

$$N = \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2\hbar^3} F(1/2) = \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2\hbar^3} \frac{2\mu^{3/2}}{3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right],$$

откуда получаем:

$$\mu(T) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3} \approx \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (2.19)$$

где

$$\mu_0 = \mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (2.20)$$

и мы использовали малость $\left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \ll 1$ при разложении $(1+x)^\beta \approx 1 + \beta x$ при $x \ll 1$.

Обратим внимание, что при $T = 0$ (*полностью вырожденный электронный газ*) распределение Ферми (2.6) превращается в ступеньку: $f(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon > \mu_0$ и $f(\varepsilon) = 1$ при $\varepsilon < \mu_0$. Таким образом, при $T = 0$ электроны занимают все состояния с энергией от наименьшей (равной нулю) до некоторой наибольшей ε_F (энергии Ферми), величина которой определяется числом электронов в газе и совпадает с значением химического потенциала при нулевой температуре:

$$\varepsilon_F = \mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (2.21)$$

Пример 6

В вырожденном электронном газе, считая $kT \ll \mu$, найти число столкновений в единицу времени с площадкой S и давление электронного газа.

Решение

Направим ось z перпендикулярно площадке S . Нас интересуют только электроны, которые движутся в направлении площадки, т.е. имеют компоненту скорости $v_z > 0$. Зададимся конкретным значением v_z и подсчитаем, сколько частиц с такой компонентой скорости сталкивается с площадкой в единицу времени. Нетрудно понять, что число таких столкновений равно числу частиц с компонентами скорости в интервале от v_z до $v_z + dv_z$, находящихся в цилиндре с основанием S и высотой v_z . Учитывая, что $d\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z$, найдем из (2.7) число состояний электрона в объеме $V = Sv_z$, приходящихся на интервал скоростей $d\mathbf{v}$:

$$2 \frac{m^3 dv_x dv_y dv_z}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.22)$$

Умножая фермиевский фактор (2.6) на (2.22) и интегрируя по всем значениям v_x, v_y , найдем число электронов с проекциями в интервале dv_z :

$$d\nu(v_z) = dv_z \frac{2m^3 S v_z}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1},$$

$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Интегрируя по v_x, v_y от нуля до бесконечности, найдем полное число столкновений с площадкой S :

$$\nu = \frac{2m^3 S}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} v_z dv_z \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} dv_x dv_y. \quad (2.23)$$

Переходя к сферической системе координат в пространстве скоростей ($v_x = v \cos \theta$, $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$) и вычисляя интегралы по θ и φ , получим:

$$\nu = \frac{2m^3 S}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{v^3 dv}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{2\pi m^3 S}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{v^3 dv}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}.$$

Переходя здесь от интегрирования по скорости к интегрированию по энергии $\varepsilon = mv^2/2$, выразим число столкновений через интеграл вида (2.13):

$$\nu = \frac{4\pi m S}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \frac{4\pi m S}{(2\pi\hbar)^3} F(1).$$

Используя для $F(1)$ упрощенное выражение (2.18), которое справедливо при $kT \ll \mu$, получим для числа столкновений

$$\nu = \frac{mS}{4\pi^2\hbar^3}\mu_0^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right].$$

Чтобы найти давление, производимое электронным газом, подсчитаем импульс, передаваемый единичной площадке в единицу времени в результате столкновений с ней электронов. Один электрон, имеющий проекцию скорости $2mv_z$, упруго сталкиваясь с площадкой, передает ей импульс $2mv_z$, поэтому для давления получаем (ср. (2.23)):

$$p = \frac{4m^4S}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty v_z^2 dv_z \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} dv_x dv_y.$$

Вычисляя интеграл аналогично тому, как это сделано выше, получим окончательное выражение для давления:

$$p = \frac{2N}{5V}\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right].$$

Пример 7

Определить ток термоэлектронной эмиссии, когда электроны подчиняются статистике Ферми, а работа выхода электрона из металла W . Считать, что $W - \mu \gg kT$.

Решение

Считаем, что потенциальная энергия электрона внутри металла меньше его энергии вне металла на величину W . При конечной (ненулевой) температуре в металле имеются электроны, энергия которых достаточна для преодоления потенциального барьера на поверхности металла. Чтобы электрон мог вылететь из металла, кинетическая энергия его движения в направлении нормали к поверхности (направим по ней ось z) должна быть больше работы выхода. Полагая, что каждый электрон, для которого выполняется указанное условие, покидает металл, находим число электронов, вылетающих в единицу времени с единицы площади поверхности (ср. (2.23))

$$\nu = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_{v_{z0}}^\infty v_z dv_z \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} dv_x dv_y, \quad (2.24)$$

где

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad \frac{mv_{z0}^2}{2} = W.$$

Выполним в (2.24) интегрирование по v_z :

$$\nu = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y \int_{v_{z0}}^{\infty} dv_z \frac{v_z}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}. \quad (2.25)$$

Заменяем переменную интегрирования $x = \frac{mv_z^2}{2kT}$ и обозначим $A = e^{\frac{m(v_x^2+v_y^2)/2-\mu}{kT}}$, так что

$$\begin{aligned} \int_{v_{z0}}^{\infty} dv_z \frac{v_z}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} &= \frac{kT}{m} \int_{W/kT}^{\infty} dx \frac{1}{Ae^x + 1} = \frac{kT}{m} \int_{W/kT}^{\infty} dx \frac{e^{-x}}{A + e^{-x}} = \\ &= -\frac{kT}{m} \ln(A + e^{-x}) \Big|_{W/kT}^{\infty} = \frac{kT}{m} \ln[1 + e^{-\frac{W-\mu}{kT}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}]. \end{aligned}$$

Подставляя последнее выражение в (2.25) и используя малость экспоненты $e^{-\frac{W-\mu}{kT}}$, получим

$$\nu = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} \frac{kT}{m} e^{-\frac{W-\mu}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)} = \frac{4\pi m}{(2\pi\hbar)^3} (kT)^2 e^{-\frac{W-\mu}{kT}}.$$

Умножая ν на заряд электрона e , получим плотность тока термоэлектронной эмиссии (формулу Ричардсона):

$$j = \frac{4\pi m e}{(2\pi\hbar)^3} (kT)^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad \varphi = W - \mu$$

(φ обычно имеет порядок 1 эВ, а $\varphi/kT \sim 10^{-2}$).

Распределение Бозе—Эйнштейна

Пример 8

Рассчитать температуру бозе-конденсации идеального бозе-газа.

Решение

Считая одночастичный спектр энергий непрерывным ($\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$), используем распределение Бозе—Эйнштейна в следующем виде:

$$d\bar{n}(\varepsilon) = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}. \quad (2.26)$$

Полагая для простоты $s = 0$ (бесспиновые частицы), вычислим по формуле (2.8) число состояний:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{(2m)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2}d\varepsilon. \quad (2.27)$$

Температура бозе-конденсации T_0 находится из условия обращения в нуль химического потенциала системы $\mu(T_0) = 0$, а сам химический потенциал определяется из условия нормировки (2.9):

$$\int d\bar{n}(\varepsilon) = N \rightarrow \frac{(2m)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} = N. \quad (2.28)$$

Следовательно, если найти $\mu(T)$ из (2.28), можно затем из условия $\mu(T_0) = 0$ найти T_0 . Однако, как и в случае фермиевского распределения, интеграл типа (2.28) точно не рассчитывается. Тем не менее, мы можем сразу искать T_0 из условия (2.28), положив в нем $T = T_0$ и $\mu = 0$, что как раз соответствует условию бозе-конденсации. т.е. (2.28) заменить условием

$$N = \frac{(2m)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_0}} - 1} = \frac{(2mkT_0)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx, \quad (2.29)$$

откуда, вычислив интеграл, найти T_0 . Рассмотрим интеграл более общего вида:

$$G(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^\alpha}{e^x - 1} dx, \quad \alpha > 0. \quad (2.30)$$

Выражение $(e^x - 1)^{-1}$ можно преобразовать следующим образом:

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}$$

(выражение $e^{-x}/(1 - e^{-x})$ можно рассматривать как значение суммы бесконечной геометрической прогрессии $S_\infty = a_1/(1 - q)$, у которой $a_1 = q = e^{-x}$). Тогда

$$G(\alpha) = \int_0^\infty x^\alpha \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} dx = \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{t^\alpha}{n^\alpha} e^{-t} \frac{dt}{n} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{\alpha+1}} \int_0^\infty e^{-t} t^\alpha dt = \quad (2.31)$$

$$= \zeta(\alpha + 1)\Gamma(\alpha + 1).$$

Здесь мы использовали замену переменных $t = nx$ и представления гамма-функции $\Gamma(a) = \int_0^\infty e^{-t} t^{a-1} dt$ и дзета-функции Римана $\zeta(k) = \sum_{n=1}^\infty 1/n^k$. Для дзета-функции имеются таблицы, причем для некоторых значений аргументов можно указать точные значения функции. Приведем некоторые значения $\zeta(k)$, часто используемые в приложениях:

$$\zeta(3/2) = 2.61, \quad \zeta(5/2) = 1.34, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(3) = 1.20, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

Таким образом, интеграл $G(\alpha)$ выражен через известные функции. Используя (2.31), из (2.29) получаем:

$$N = \frac{(2mkT_0)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3} G(1/2) = \frac{(2mkT_0)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3} \zeta(3/2)\Gamma(3/2) \approx 2.31 \frac{(2mkT_0)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3}.$$

Отсюда

$$T_0 \approx \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{4\pi^2}{2.31} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \approx 3.31 \frac{\hbar^2}{mk} n^{2/3},$$

где $n = N/V$ — плотность газа.

Пример 9

Определить энергию и давление слабо вырожденных бозе- и ферми-газов. Показать, что в случае слабого вырождения химический потенциал бозе-газа меньше, а ферми-газа больше, чем для классического газа.

Решение

Можно показать, что в высокотемпературном пределе $T \rightarrow \infty$ (точнее, при $T \gg T'_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{km} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$, где T'_0 — температура вырождения) величина $a = \exp(\mu/kT)$ (ее называют активностью) становится малой, $a \rightarrow 0$, и

распределения Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна переходят в распределение Максвелла—Больцмана (см. задачу 2.6). Рассмотрим область температур выше температуры вырождения $T \gg T'_0$, но не будем ограничиваться классическими результатами, а учтем первую квантовую поправку к ним. Такая ситуация, когда поведение системы отклоняется от классического, но квантовые эффекты ещё малы, называется *слабым вырождением*.

Чтобы найти активность a , используем условие нормировки

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{\Theta}) \pm 1} = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\frac{1}{a} \exp \frac{\varepsilon}{\Theta} \pm 1},$$

переписав его в виде, удобном для разложения по a :

$$N = aAV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/\Theta}}{1 \pm a e^{-\varepsilon/\Theta}} d\varepsilon.$$

Здесь обозначено $\Theta = kT$, $A = \frac{(2s+1)m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}}$. Так как $a \ll 1$, воспользуемся приближением $\frac{1}{1 \pm x} \approx 1 \mp x$, тогда

$$N \approx aAV \left(\int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/\Theta} d\varepsilon \mp a \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-2\varepsilon/\Theta} d\varepsilon \right). \quad (2.32)$$

Интегралы из (2.32) выражаются через $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, так что

$$a = \frac{2N}{\sqrt{\pi}AV\Theta^{3/2}} \left(1 \pm \frac{a}{2^{3/2}} \right).$$

Найдем отсюда a методом последовательных приближений

$$a_0 = \frac{2N}{\sqrt{\pi}AV\Theta^{3/2}} = \frac{1}{2s+1} \left(\frac{T'_0}{T} \right)^{3/2}; \quad (2.33)$$

$$a = \frac{a_0}{(1 \mp a_0/2^{3/2})} = a_0 \left(1 \pm \frac{a_0}{2^{3/2}} \right). \quad (2.34)$$

Из (2.34) следует явное выражение для химпотенциала $\mu = \mu(N, T)$ в случае слабого вырождения:

$$\mu = \Theta \ln a = \Theta \ln a_0 \pm \Theta \frac{a_0}{2^{3/2}}.$$

Здесь использовано разложение натурального логарифма: $\ln(1+x) \approx x$ при малых x . Таким образом, в случае слабого вырождения химический потенциал бозе-газа меньше, а ферми-газа больше, чем для классического газа.

Найдем теперь выражение для энергии:

$$\begin{aligned} E &= AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{\frac{1}{a}e^{\varepsilon/\Theta} \pm 1} d\varepsilon = aAV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/\Theta}}{(1 \pm ae^{-\varepsilon/\Theta})} d\varepsilon \approx \\ &\approx aAV \left(\int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/\Theta} d\varepsilon \mp a \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2}e^{-2\varepsilon/\Theta} d\varepsilon \right) = \\ &= aAV\Theta^{5/2}\Gamma(5/2) \left(1 \mp \frac{a}{2^{5/2}} \right). \end{aligned}$$

Учитывая, что $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$, получим:

$$E = aAV \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \Theta^{5/2} \left(1 \mp \frac{a}{2^{5/2}} \right).$$

Подставим для a выражение (2.34) в общем множителе и заменим a на a_0 в скобках

$$E = a_0 \frac{3}{4} \sqrt{\pi} AV \Theta^{5/2} \left(1 \pm \frac{a_0}{2^{3/2}} \right) \left(1 \mp \frac{a_0}{2^{5/2}} \right).$$

Учитывая (2.33), получим окончательное выражение для энергии с квантовой поправкой:

$$E = \frac{3}{2} NkT \left(1 \pm \frac{a_0}{2^{5/2}} \right).$$

Теперь можно записать формулу для давления:

$$p = \frac{2E}{3V} = \frac{NkT}{V} \left(1 \pm \frac{a_0}{2^{5/2}} \right).$$

Здесь знак «+» соответствует газу из ферми-частиц, а знак «-» — газу из бозе-частиц. Таким образом, видно, что в квантовом газе из ферми-частиц давление больше, чем в классическом, а в газе из бозе-частиц меньше, чем в классическом (что естественно для ферми-газа вследствие эффективного отталкивания ввиду принципа Паули, а для бозе-газа свидетельствует о возникновении эффективного притяжения, обусловленного обменным взаимодействием).

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Для вырожденного электронного газа при условии $kT \ll \mu$ найти среднюю энергию, теплоемкость и давление как функции температуры.

Указание: при упрощении выражений ограничиться членами порядка $\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2$.

$$\text{Ответ: } E = \frac{3}{5}N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right], \quad C_V = \frac{\pi^2}{2}Nk \frac{kT}{\mu_0},$$

$$p = \frac{2}{5}N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right].$$

2.2. Для вырожденного электронного ультрарелятивистского газа ($\varepsilon = cp$, где c — скорость света), считая $kT \ll \mu$, найти зависимость от температуры химического потенциала, энергии и теплоемкости.

$$\text{Ответ: } \mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right], \quad E = \frac{3}{4}N\mu_0 \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right],$$

$$C_V = \pi^2 Nk \frac{kT}{\mu_0}, \quad \text{где } \mu_0 = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \hbar c.$$

2.3. Рассчитать число столкновений ν электронов в единицу времени со стенкой единичной площади в полностью вырожденном ультрарелятивистском газе. Найти давление. Концентрация частиц в газе — n .

$$\text{Ответ: } \nu = \frac{c}{4}n, \quad c \text{ — скорость света в вакууме.}$$

2.4. Рассчитать значения $f_>$ и $f_<$ фермиевского фактора $f(\varepsilon)$ [см. (2.6)] для состояний электрона, лежащих на 0.1 эВ выше и на 0.1 эВ ниже уровня Ферми. Система имеет комнатную температуру $kT = 0.025$ эВ. Чему равен $f(\varepsilon)$ при энергии Ферми?

$$\text{Ответ: } f_> = 1.79 \cdot 10^{-2}, \quad f_< = 0.98, \quad f_0 = \frac{1}{2}.$$

2.5. Определить энергию и теплоемкость вырожденного бозе-газа при $T < T_0$, где T_0 — температура бозе-конденсации.

$$\text{Ответ: } E = \frac{(2s+1)m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V (kT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx, \quad p = \frac{2E}{3V}.$$

2.6. Показать, что при $T \gg T'_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{km} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$ квантовые распределения Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна переходят в классическое распределение Максвелла—Больцмана.

Рекомендуемая литература:

[1, гл. IX, § 1—3], [3, гл. 2], [5, гл. 3], [6, § 53, 54, 57, 58, 62], [10, § 45—49].

Физическая кинетика

3. Кинетическая теория газов. Уравнение Больцмана

Физическая кинетика — статистическая теория неравновесных процессов. В кинетическом подходе, как и в статистической физике равновесных состояний и процессов, вводится представление о функции распределения $w(q, p, t)$, дающей плотность вероятности определенных значений координат (q) и импульсов (p) частиц системы (или, что тоже самое, определенного положения фазовой точки системы в фазовом пространстве), однако, в общем случае функция $w(q, p, t)$ зависит еще от времени t . Из-за большого разнообразия внешних воздействий, переводящих систему в неравновесное состояние, невозможно установить универсальный вид функции $w(q, p, t)$ для неравновесного состояния (подобно распределению Гиббса $w(q, p, t) \sim e^{-\frac{H}{kT}}$ в равновесном случае) и можно получить лишь уравнения, которым удовлетворяет $w(q, p, t)$ для различных классов физических систем. Такие уравнения называются кинетическими уравнениями.

Микроскопическим механизмом, определяющим протекание процессов в неравновесной системе, является взаимодействие частиц системы друг с другом (а также с внешними силовыми полями, если таковые имеются), которое в случае разреженных систем (газов) сводится к столкновениям. Если учитывать только парные столкновения (пренебрегая столкновениями 3-х и более частиц, что законно в газе малой плотности), то от функции $w(q, p, t)$ для всей системы можно перейти к *одночастичной функции распределения* $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, определяя $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ так, что $dw = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ есть вероятность обнаружения частицы в момент времени t на интервале $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ со скоростью в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Единственной микроскопической характеристикой, которая входит в уравнение для $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, является в этом случае дифференциальное сечение $d\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ упругого рассеяния двух частиц со скоростями \mathbf{v}

и \mathbf{v}' друг на друге. Эта величина для заданного потенциала взаимодействия между частицами $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ может быть рассчитана методами классической или (более точно) квантовой механики и считается известной. Уравнение для $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ в этом случае называется *кинетическим уравнением Больцмана* и имеет вид:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \\ & = n \int d\Omega \int d\mathbf{v}' |\mathbf{v} - \mathbf{v}'| \sigma(|\mathbf{v} - \mathbf{v}'|, \Omega) [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)]. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь n — плотность частиц в системе, \mathbf{F} — внешняя сила, действующая на частицы, \mathbf{v} и \mathbf{v}' — скорости частиц до столкновения, \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}'_1 — скорости частиц после столкновения (эти скорости связаны законами сохранения энергии и импульса сталкивающихся частиц), m — масса частицы, $\sigma(|\mathbf{v} - \mathbf{v}'|, \Omega)$ — дифференциальное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, θ — угол рассеяния. Выражение в правой части (3.1) называется интегралом столкновений $J_{\text{ст}}$.

Для приближенного решения (3.1) в случае малых отклонений состояния системы от равновесия пользуются так называемым *релаксационным приближением*, состоящим в замене $J_{\text{ст}}$ на величину $-(f - f_0)/\tau$, где f_0 — равновесная функция распределения, τ — эмпирический параметр, называемый временем релаксации. По порядку величины τ совпадает со средним временем свободного пробега частицы между двумя столкновениями. Иногда τ задают в виде: $\tau = Av^n$ (n — целое число, A — параметр). Итак, *уравнение Больцмана в релаксационном приближении* имеет вид:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (3.2)$$

Кинетика имеет дело с задачами двух типов:

а) процесс перехода к равновесию («релаксация») из заданного неравновесного состояния. В этом случае кинетические уравнения решаются при известных начальных условиях (задача Коши) и решение существенно нестационарно (функция f явно зависит от времени);

б) явления переноса, или неравновесные стационарные процессы, когда функция f не зависит от времени, а неравновесность обусловлена наличием заданных градиентов некоторых параметров системы. Постоянство этих градиентов поддерживается искусственно, например, подводом к системе энергии (тепла), заряда и т.д. При этом в системе существуют стационарные потоки каких-либо величин (именно поэтому состояние системы и является неравновесным, хотя распределение вероятностей $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ и не зависит от

времени), пропорциональные соответствующим градиентам. Коэффициенты пропорциональности называются кинетическими коэффициентами. Задача кинетики в этом случае — расчет кинетических коэффициентов на основе микроскопических законов движения частиц. Математически она сводится к отысканию стационарных ($\partial f/\partial t = 0$) решений кинетических уравнений при заданных граничных условиях. Наиболее типичные примеры явлений переноса — это теплопроводность (перенос тепла), диффузия (перенос массы), электропроводность (перенос электрического заряда), вязкость газа (перенос импульса).

Приведем несколько примеров расчета кинетических коэффициентов, основываясь на уравнении (3.2).

Пример 10

Определить электропроводность однородного металла при температуре T , считая электронный газ невырожденным. Плотность электронов n , $\tau = \text{const}$.

Решение

Электропроводность σ — коэффициент пропорциональности в законе Ома

$$\mathbf{j}_e = \sigma \mathbf{E}, \quad (3.3)$$

связывающем плотность тока \mathbf{j}_e («поток заряда») с напряженностью поля \mathbf{E} (т.е. градиентом потенциала: $\mathbf{E} = -\partial\varphi/\partial\mathbf{r}$). Для вычисления σ нужно микроскопическое выражение для плотности тока $\mathbf{j}_e^{(\text{микро})} = -en\mathbf{v}$ усреднить по распределению скоростей электронов:

$$\mathbf{j}_e = \overline{\mathbf{j}_e^{(\text{микро})}} = \overline{-en\mathbf{v}} = -en\bar{\mathbf{v}} \quad (3.4)$$

и выделить из $\bar{\mathbf{v}}$ член, линейный по \mathbf{E} : $\bar{\mathbf{v}} = \alpha\mathbf{E}$. Тогда из сравнения (3.4) с (3.3) получаем:

$$\sigma = -en\alpha. \quad (3.5)$$

Функция распределения f удовлетворяет уравнению (3.2). Так как электрическое поле \mathbf{E} однородно и стационарно, распределение f не зависит от координат ($\partial f/\partial\mathbf{r} = 0$). Поэтому для нашей задачи уравнение (3.2) принимает вид ($\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$):

$$-\frac{e}{m} \left(\mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

или

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{m} \left(\mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right). \quad (3.6)$$

Как уже говорилось, при расчете $\bar{\mathbf{v}}$ нам нужен лишь член, линейный по \mathbf{E} . Поэтому в правой части (3.6) (которая уже содержит \mathbf{E} !) достаточно заменить f на f_0 . (Такое приближение будет полностью оправданным для слабых полей \mathbf{E} , когда f мало отличается от f_0). Итак, решение уравнения Больцмана в нашем случае есть:

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{m} \left(\mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} \right). \quad (3.7)$$

Поскольку газ невырожденный, f_0 — распределение Максвелла:

$$f_0(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right). \quad (3.8)$$

Отсюда получаем

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} = f_0(\mathbf{v}) \left(-\frac{m}{2kT} \right) \frac{\partial \mathbf{v}^2}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{m}{kT} \mathbf{v} f_0, \quad \text{так как} \quad \frac{\partial \mathbf{v}^2}{\partial \mathbf{v}} \equiv \nabla_{\mathbf{v}} \mathbf{v}^2 = 2\mathbf{v}.$$

Итак,

$$f = f_0 - \frac{e\tau}{kT} (\mathbf{E}\mathbf{v}) f_0. \quad (3.9)$$

Теперь вычисляем $\bar{\mathbf{v}}$:

$$\bar{\mathbf{v}} = \int \mathbf{v} f d\mathbf{v} = \int \mathbf{v} f_0 d\mathbf{v} - \frac{e\tau}{kT} \int \mathbf{v} (\mathbf{E}\mathbf{v}) f_0 d\mathbf{v}. \quad (3.10)$$

Здесь первый член равен нулю (убедитесь в этом непосредственным вычислением, а также приведите физические соображения, показывающие, что $\bar{\mathbf{v}} = 0$ в равновесном состоянии!). Для вычисления второго интеграла в (3.10) перейдем к координатной записи, считая для определенности вектор \mathbf{E} направленным вдоль оси z (т.е. $\mathbf{E} = E\mathbf{k}$):

$$\mathbf{v}(\mathbf{E}\mathbf{v}) = Ev_z(v_x\mathbf{i} + v_y\mathbf{j} + v_z\mathbf{k}). \quad (3.11)$$

Интегралы от произведений $v_z v_x$ и $v_z v_y$ обращаются в нуль из-за нечетности подынтегральных функций (убедитесь в этом!), а

$$\int v_z^2 f_0 d\mathbf{v} = \frac{2}{m} \int \frac{mv_z^2}{2} f_0 d\mathbf{v} = \frac{2}{m} \overline{\frac{mv_z^2}{2}} = \frac{2}{m} \frac{kT}{2}$$

по теореме о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы (проверьте это непосредственным расчетом!). В итоге для $\bar{\mathbf{v}}$ получаем:

$$\bar{\mathbf{v}} = -\frac{e\tau}{kT} E\mathbf{k} \frac{kT}{m} = -\frac{e\tau}{m} \mathbf{E} \equiv \alpha \mathbf{E}, \quad \alpha = -\frac{e\tau}{m}.$$

Сравнение с (3.5) дает искомую электропроводность:

$$\sigma = -ne\alpha = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

Пример 11

Определить теплопроводность одноатомного газа в отсутствие внешних сил при наличии постоянного (во времени и в пространстве) градиента температуры ∇T . Считать: $\tau = \text{const}$, f_0 — распределение Максвелла.

Решение

Поток \mathbf{j}_T тепла в системе определяется из экспериментально установленного закона Фурье:

$$\mathbf{j}_T = -\kappa \cdot \nabla T, \quad (3.12)$$

где κ — теплопроводность. С микроскопической точки зрения перенос тепла есть перенос кинетической энергии, т.е. тепловой поток есть поток кинетической энергии и может быть записан в виде произведения плотности энергии $n \frac{mv^2}{2}$ на скорость переноса \mathbf{v} :

$$\mathbf{j}_T^{(\text{микро})} = n \frac{mv^2}{2} \mathbf{v}. \quad (3.13)$$

Таким образом, нам нужно усреднить (3.13) по скоростям молекул газа

$$\mathbf{j}_T = \overline{\mathbf{j}_T^{(\text{микро})}} = \frac{nm}{2} \overline{v^2 \mathbf{v}} = \frac{nm}{2} \int \mathbf{v} v^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (3.14)$$

и выделить в правой части (3.14) коэффициент при ∇T , который согласно (3.12) и будет теплопроводностью.

Распределение f в интеграле (3.14) есть решение уравнения Больцмана (3.2) для случая $\mathbf{F} = 0$ и $\partial f / \partial t = 0$ (стационарный процесс!):

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

или

$$f = f_0 - \tau \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}. \quad (3.15)$$

Здесь f_0 есть распределение Максвелла (3.8). Для приближенного решения (3.15) будем считать, что f в члене $\partial f / \partial \mathbf{r}$ также есть распределение Максвелла f_0 , но учитывая заданный в условии градиент температуры ∇T , мы должны считать T функцией \mathbf{r} , т.е. $T = T_0 + \mathbf{r} \nabla T$. Тогда

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cong \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T.$$

Предполагая $|\mathbf{r}\nabla T| \ll T_0$ при изменении \mathbf{r} в пределах взятого объема, можно после вычисления $\partial f_0/\partial T$ положить $T = T_0$. Производную $\partial f_0/\partial T$ находим, дифференцируя (3.8):

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_{T=T_0} = \left(-\frac{3}{2T_0} + \frac{mv^2}{2kT_0^2}\right) f_0.$$

В результате решение уравнения Больцмана записывается в виде:

$$f(\mathbf{v}) = f_0 - \frac{\tau}{2T_0}(\mathbf{v}\nabla T) \left(\frac{mv^2}{kT_0} - 3\right) f_0. \quad (3.16)$$

Выражение для \mathbf{j}_T в (3.14) представляется в виде двух слагаемых:

$$\mathbf{j}_T = \frac{nm}{2} \int \mathbf{v}v^2 f_0 d\mathbf{v} - \frac{nm\tau}{4T_0} \int \mathbf{v}(\nabla T\mathbf{v})v^2 \left(\frac{mv^2}{kT_0} - 3\right) f_0 d\mathbf{v}. \quad (3.17)$$

Здесь первый интеграл равен нулю (аналогично первому члену (3.10)), а во втором записываем $\mathbf{v}(\nabla T\mathbf{v})$ аналогично (3.11) (направляем ось z по градиенту температуры: $\nabla T = \frac{\partial T}{\partial z}\mathbf{k}$):

$$\mathbf{v}(\nabla T\mathbf{v}) = \frac{\partial T}{\partial z}v_z(v_x\mathbf{i} + v_y\mathbf{j} + v_z\mathbf{k}).$$

Интегралы от «перекрестных» членов v_zv_x и v_zv_y дают нуль по тем же соображениям, что и в (3.10), (3.11), так что

$$\mathbf{j}_T = -\varkappa\nabla T, \quad \text{где } \varkappa = \frac{3nm\tau}{4T_0} \int v_z^2v^2 \left(\frac{mv^2}{3kT_0} - 1\right) f_0 d\mathbf{v}. \quad (3.18)$$

Дальнейшее интегрирование выполняем в сферических координатах:

$$v_z = v \cos \theta, \quad d\mathbf{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Интегрирование по углам дает:

$$\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi}{3},$$

так что

$$\varkappa = \frac{\pi nm\tau}{T_0} \left(\frac{m}{2\pi kT_0}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT_0}} \left(\frac{mv^2}{3kT_0} - 1\right) v^6 dv.$$

Переходя к новой переменной $x = \frac{mv^2}{2kT_0}$, $dv = \left(\frac{kT_0}{2m}\right)^{3/2} \frac{dx}{x^{1/2}}$, получим

$$\varkappa = \frac{2nk^2\tau T_0}{\sqrt{\pi m}} \int_0^\infty e^{-x} x^{5/2} \left(\frac{2}{3}x - 1\right) dx = \frac{2nk^2\tau T_0}{\sqrt{\pi m}} \left[\frac{2}{3}\Gamma\left(\frac{9}{2}\right) - \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) \right]. \quad (3.19)$$

Учитывая, что для гамма-функции (её определение дано в примере 8), $\Gamma(\alpha + 1) = \alpha\Gamma(\alpha)$ и $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, для \varkappa получаем окончательный результат:

$$\varkappa = 5 \frac{nk^2\tau}{m} T_0. \quad (3.20)$$

Отметим, что отношение

$$\frac{\varkappa}{\sigma T_0} = 5 \left(\frac{k}{e}\right)^2 \quad (3.21)$$

есть универсальная константа (закон Видемана—Франца). Более точный квантовый расчет дает в правой части (3.21) множитель $\pi^2/3$ вместо 5.

Задачи для самостоятельного решения

3.1. Показать, что распределения Максвелла и Максвелла—Больцмана удовлетворяют кинетическому уравнению (3.1). Пояснить физический смысл этого результата.

3.2. В момент времени $t = 0$ газ занимает полупространство $z < 0$ с равновесной плотностью n_0 при температуре T . f_0 — распределение Максвелла. При $t > 0$ газ свободно расширяется в область $z > 0$. В пренебрежении столкновениями найти распределение плотности $n(z, t)$ при $t > 0$ и равновесное значение $n_\infty = n(z, t \rightarrow \infty)$.

Указание: в отсутствие столкновений уравнение (3.1) имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0, \quad n(z, t) = n_0 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t),$$

и нужно найти решение этого уравнения при заданных начальных условиях.

Ответ: $n(z, t) = \frac{n_0}{2} \left[1 - \Phi\left(\frac{z}{t} \sqrt{\frac{m}{2kT}}\right) \right]; \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt; \quad n_\infty = \frac{n_0}{2}.$

3.3. Определить электропроводность металла, считая электронный газ невырожденным и $\tau = Av$.

Указание: решать задачу аналогично примеру 9.

Ответ: $\sigma = \frac{4ne^2A}{3m} \bar{v}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$

3.4. Определить теплопроводность газа, считая $f_0(\mathbf{v})$ распределением Максвелла, а $\tau = Av$.

Указание: решать задачу аналогично примеру 11.

$$\text{Ответ: } \lambda = 10nkA\pi \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{3/2}.$$

3.5. Пользуясь уравнением (3.2), определить электропроводность сильно вырожденного электронного газа в металле.

Указание: использовать в качестве f_0 распределение Ферми—Дирака (2.11). При вычислении интегралов воспользоваться результатами примера 5.

$$\text{Ответ: } \sigma = ne^2\tau/m.$$

3.6. Используя кинетическое уравнение Больцмана (3.2), доказать H -теорему Больцмана:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}.$$

Установить связь функции H с энтропией системы S :

$$S = -kNH + \text{const},$$

N — число частиц в системе.

Указание: решать задачу в соответствии с [10], § 34, 35.

Рекомендуемая литература:

[1, гл. IX, § 1—3], [4, гл. 5], [8, § 1—4], [9, § 85].

4. Медленные процессы. Уравнение Фоккера—Планка

Под медленными процессами понимаются такие неравновесные процессы, в которых некоторая физическая характеристика λ (например, координата или импульс), функция распределения для которой и интересует нас в дальнейшем, изменяется в каждом элементарном акте (например, при столкновении) незначительно по сравнению с её значением до взаимодействия $|\Delta\lambda| \ll \lambda$. На временном языке это означает, что время релаксации для медленного процесса значительно превышает времена протекания элементарных актов взаимодействия. Обратим внимание: предполагается, тем не менее, что

функция распределения $f(\lambda, t)$ меняется только из-за наличия этого взаимодействия, которое и составляет «микроскопический» механизм медленного процесса. Большинство физических ситуаций, к которым применимо приближение теории медленных процессов, соответствуют случаю малой «примеси» частиц одного сорта (A) к плотной среде частиц другого сорта (B). (Среда B считается плотной в том смысле, что $n_B \gg n_A$, где n_X — плотность частиц типа X). Это позволяет столкновениями частиц A друг с другом пренебречь по сравнению со столкновениями типа $A - B$, которые и приводят к релаксации подсистемы A , если первоначально она была неравновесной. Система же B всегда предполагается находящейся в равновесном состоянии.

Типичные примеры медленных процессов:

а) установление распределения; по импульсам небольшой примеси тяжелого газа (A) в легком (B). В этом случае λ соответствует импульсу \mathbf{p} , а процесс релаксации является медленным, поскольку в каждом столкновении $A - B$ импульс \mathbf{p} частицы A меняется незначительно: $|\Delta \mathbf{p}| \ll |\mathbf{p}|$;

б) движение микроскопически малой инородной частицы, взвешенной в жидкости или газе (броуновское движение). В этом случае $\lambda = \mathbf{r}$ (\mathbf{r} — радиус-вектор броуновской частицы);

в) движение ионов в растворах слабых электролитов. Здесь, как и в п. б), $\lambda = \mathbf{r}$.

В общем случае частицы типа A могут находиться ещё и в поле внешних сил \mathbf{F} , которые считаются заданными (и не действуют на подсистему B). Например, сила тяжести $\mathbf{F} = m\mathbf{g}$ для броуновской частицы, напряженность \mathbf{E} электрического поля в случае ионов электролита и т.д.

С точки зрения статистики медленные процессы являются марковскими случайными процессами. Напомним, что марковский процесс — случайный процесс, эволюция которого после любого заданного значения временного параметра t не зависит от эволюции, предшествовавшей t , при условии, что значение процесса в этот момент фиксировано («будущее» процесса не зависит от «прошлого» при известном «настоящем»; «будущее» процесса зависит от «прошлого» лишь через «настоящее»). «Марковость» процесса существенно упрощает вывод кинетического уравнения для функции $f(\lambda, t)$, которое имеет вид (для общности полагается, что параметров λ несколько: $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$)

$$\frac{\partial f(\lambda_1, \dots, \lambda_n, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left(a_i - \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \lambda_j} b_{ij} \right) f(\lambda_1, \dots, \lambda_n, t) = 0 \quad (4.1)$$

и называется *уравнением Фоккера—Планка*. Это уравнение можно записать также и в форме уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial j_i}{\partial \lambda_i} = 0, \quad (4.2)$$

где введены «векторы плотности тока»

$$j_i(\lambda_1, \dots, \lambda_n, t) \equiv a_i f - \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \lambda_j} (b_{ij} f). \quad (4.3)$$

a_i и b_{ij} — эмпирические параметры; a_i называют подвижностью (дает среднюю скорость изменения параметра λ_i), b_{ij} — обобщенный коэффициент диффузии.

Подчеркнем, что уравнение Фоккера—Планка, как и уравнение Больцмана (3.1), является кинетическим уравнением для функции распределения $f(\lambda, t)$, но для специального случая, когда на интервале времени Δt (на котором рассматривается изменение функции f) происходит большое число столкновений типа $A - B$, так что по ним можно провести усреднение, и уравнение для f зависит лишь от усредненных характеристик столкновений (ими и являются коэффициенты a_i и b_{ij} в (4.1)). Линейность уравнения (4.1) связана с тем, что столкновения типа $A - A$ (которые для разреженных газов и приводят к нелинейности уравнения Больцмана!) в данном случае не учитываются.

Таким образом, с одной стороны, уравнение Фоккера—Планка проще уравнения Больцмана (3.1) по математической структуре (линейное дифференциальное вместо нелинейного интегро-дифференциального), а с другой — для его решения требуется знание макроскопических (в смысле усреднения по большому числу столкновений типа $A - B$) характеристик среды a_i, b_{ij} . Из того факта, что уравнение (4.1) справедливо для любого состояния, в том числе и в равновесии (когда $\partial f / \partial t = 0$ и ток отсутствует: $j_i = 0$), можно установить общую связь между параметрами a_i и b_{ij} , приравнивая правую часть в (4.3) нулю и используя известное выражение для равновесной функции распределения $f_0(\lambda)$ (см. ниже примеры 12 и 13).

В однородной среде B тензор b_{ij} сводится к постоянному скаляру: $b_{ij} = D\delta_{ij}$ и запись уравнений (4.1)—(4.3) упрощается. Выпишем их для случая $\lambda_1 = x, \lambda_2 = y, \lambda_3 = z$ ($\lambda = \mathbf{r}$) (случай $\lambda_1 = p_x, \lambda_2 = p_y, \lambda_3 = p_z$ ($\lambda = \mathbf{p}$) см. в примере 12):

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 f(\mathbf{r}, t) - (\mathbf{a}\nabla) f(\mathbf{r}, t), \quad (4.4)$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = \mathbf{a}f - D\nabla f. \quad (4.5)$$

Отметим, что уравнение (4.4) с точностью до обозначений совпадает с уравнением диффузии при наличии внешних сил \mathbf{F} , действующих на диффундирующие частицы:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - q(\mathbf{F}\nabla)c. \quad (4.6)$$

c — концентрация диффундирующей примеси, D — коэффициент диффузии, q — подвижность частиц примеси. (Напомним из молекулярной физики, что подвижность есть коэффициент пропорциональности в формуле

$$\bar{\mathbf{v}} = q\mathbf{F}, \quad (4.7)$$

связывающей среднюю скорость частицы в среде с действующей внешней силой \mathbf{F}). По этой причине приближение, основанное на использовании уравнения Фоккера—Планка, в физической кинетике называется диффузионным приближением.

В заключение укажем, что функция $f(\lambda, t)$ как и всякая другая неравновесная функция распределения, должна удовлетворять условию сохранения вероятности во времени:

$$\frac{d}{dt} \int_{(\lambda)} f(\lambda_1, \dots, \lambda_n, t) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = 0, \quad (4.8)$$

эквивалентному условию нормировки для стационарного случая (интегрирование в уравнении (4.8) проводится по всем возможным значениям переменных $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$). При этом предполагается (из физических соображений), что функция $f(\lambda, t)$ (вместе с производными $\partial f / \partial \lambda_i$) обращается в нуль на границе области интегрирования, что эквивалентно обращению в нуль потока $j_i(\lambda, t)$ на границах среды. При указанных условиях выполнение (4.8) для решения уравнения Фоккера—Планка автоматически следует из вида уравнения (4.1) или (4.2) — проверить самим!

Рассмотрим примеры использования уравнения Фоккера—Планка.

Пример 12

Записать уравнение Фоккера—Планка для процесса релаксации по импульсам примеси тяжелого газа в легком и установить соотношение между коэффициентами \mathbf{a} и D для этого процесса.

Решение

В данном случае под λ_i в (4.1) следует понимать компоненты импульса $\lambda_1 = p_x, \lambda_2 = p_y, \lambda_3 = p_z$, и аналогично (4.4)–(4.5) получаем:

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = D \nabla_{\mathbf{p}}^2 f(\mathbf{p}, t) - (\mathbf{a} \nabla_{\mathbf{p}}) f(\mathbf{p}, t), \quad (4.9)$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{a}f - D \nabla_{\mathbf{p}} f. \quad (4.10)$$

В равновесии $f(\mathbf{p}, t)$ есть распределение Максвелла

$$f_0 \sim \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2MkT}\right), \quad (4.11)$$

M — масса тяжелой частицы. Подставляя (4.11) в соотношение $\mathbf{j} = 0$ (см. (4.10)) и учитывая, что

$$\nabla_{\mathbf{p}} f_0 \equiv \partial f_0 / \partial \mathbf{p} = -\frac{\mathbf{p}}{MkT} f_0,$$

получаем:

$$\mathbf{a} = -\frac{D}{MkT} \mathbf{p}.$$

Итак, окончательно уравнение (4.9) имеет вид:

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = D \left(\nabla_{\mathbf{p}}^2 - \frac{\mathbf{p}}{MkT} \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{p}, t). \quad (4.12)$$

Величина D играет здесь роль «коэффициента диффузии в импульсном пространстве» и должна рассчитываться по теории столкновений (пример такого расчета см. в [8], § 21, задача 1).

Пример 13

Получить связь между коэффициентами \mathbf{a} и D в (4.4): 1) в случае отсутствия внешних сил; 2) при наличии силового поля с потенциальной энергией $U(\mathbf{r})$. Записать соответствующие уравнения Фоккера—Планка для обоих случаев.

Решение

1) В равновесном состоянии при отсутствии внешних сил все положения частицы равновероятны, так что $f_0(\mathbf{r}, t) = \text{const}$. Поэтому условие отсутствия тока $\mathbf{j} = 0$ (см. (4.5)) дает $\mathbf{a} = 0$. Итак, в отсутствие внешних сил уравнение (4.4) в точности совпадает с уравнением диффузии:

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 f(\mathbf{r}, t). \quad (4.13)$$

2) При наличии внешних сил $f(\mathbf{r}, t)$ в равновесном состоянии дается распределением Больцмана:

$$f_0(\mathbf{r}) = C \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right).$$

Тогда

$$\nabla f_0(\mathbf{r}) = C e^{-U(\mathbf{r})/kT} \left(-\frac{1}{kT} \nabla U \right) = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{kT} f_0(\mathbf{r}),$$

где $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$ — сила, действующая на частицу. Теперь уже условие $\mathbf{j} = 0$ дает:

$$\mathbf{a}f_0 - D\nabla f_0 = \left(\mathbf{a} - \frac{D}{kT}\mathbf{F} \right) f_0 = 0, \quad \text{так что} \quad \mathbf{a} = \frac{D}{kT}\mathbf{F},$$

и уравнение (4.4) при наличии внешних сил приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \left[\nabla^2 f - \frac{1}{kT}(\mathbf{F}\nabla)f \right]. \quad (4.14)$$

Пример 14

Определить средний квадрат смещения броуновской частицы в отсутствии внешних сил, используя уравнение (4.13). Считать, что в момент времени $t = t_0$ частица находилась в точке с радиус-вектором \mathbf{r}_0 .

Решение

Согласно общей формуле для расчета средних в статистической физике искомое среднее дается интегралом

$$\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.15)$$

Здесь $f(\mathbf{r}, t)$ — плотность вероятности заданного значения \mathbf{r} в момент времени t , которая в общем случае удовлетворяет уравнению Фоккера—Планка (4.13). Нам нужно получить такое решение этого уравнения, которое удовлетворяет нашему начальному условию: при $t = t_0$ f отлична от нуля лишь при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$. Учитывая ещё, что при любом t (в том числе и при $t = t_0$) должно выполняться условие нормировки $\int f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1$ (ср. с (4.8)!), очевидно, что математически наше начальное условие можно записать в виде

$$f(\mathbf{r}, t)|_{t=t_0} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (4.16)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака.

Решение уравнения (4.13), удовлетворяющее начальному условию (4.16) и условию нормировки $\int f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1$, известно из курса математической физики:

$$f(\mathbf{r}, t) = [4\pi D(t - t_0)]^{-3/2} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4D(t - t_0)}\right). \quad (4.17)$$

Для вычисления интеграла (4.15) введем новую переменную $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ и перейдем к сферическим координатам в пространстве векторов $\boldsymbol{\rho}$:

$$d\mathbf{r} = d\boldsymbol{\rho} = \rho^2 d\rho \sin\theta d\theta d\varphi.$$

Интегрирование по угловым переменным θ и φ дает 4π ввиду сферической симметрии функции f (см. (4.17)), и в результате получаем:

$$\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} = \frac{4\pi}{[4\pi D(t - t_0)]^{3/2}} \int_0^\infty \rho^4 \exp\left(-\frac{\rho^2}{4D(t - t_0)}\right) d\rho.$$

Интегрирование по ρ можно выполнить различными методами, в частности сведением искомого интеграла к известному интегралу Пуассона

$$J(\alpha) = \int_0^\infty e^{-\alpha\rho^2} d\rho = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2}. \quad (4.18)$$

Очевидно, искомый интеграл можно получить следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \rho^4 e^{-\frac{\rho^2}{4D(t-t_0)}} d\rho &= \frac{\partial^2 J(\alpha)}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha=[4D(t-t_0)]^{-1}} = \\ &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \alpha^{-5/2} \Big|_{\alpha=[4D(t-t_0)]^{-1}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [4D(t-t_0)]^{5/2}. \end{aligned}$$

В результате находим:

$$\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} = 6D(t - t_0). \quad (4.19)$$

Итак, средний квадрат смещения броуновской частицы за время $t - t_0$ прямо пропорционален времени. Это известная *формула Эйнштейна*.

Пример 15

Найти среднее смещение $\bar{\mathbf{r}}$ и средний квадрат смещения $\overline{\mathbf{r}^2}$ иона электролита с зарядом e в электрическом поле \mathbf{E} . Считать, что в момент времени $t_0 = 0$ ион находится в начале координат.

Решение

Сила, действующая на ион со стороны поля \mathbf{E} , есть $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$. Для отыскания $f(\mathbf{r}, t)$ необходимо решить уравнение (см. (4.14))

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 f(\mathbf{r}, t) - \frac{eD}{kT}(\mathbf{E}\nabla)f(\mathbf{r}, t) \quad (4.20)$$

с начальным условием $f(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = \delta(\mathbf{r})$ (см. предыдущую задачу). Для решения (4.20) перейдем от переменных (\mathbf{r}, t) к переменным $(\boldsymbol{\xi}, t')$:

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{r} - \frac{eD\mathbf{E}}{kT}t, \quad t' = t. \quad (4.21)$$

Делая в (4.20) замену переменных по общему правилу (если $u = u(x, u)$, $v = v(x, u)$), то $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial v}$, $\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial}{\partial v}$, получаем:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} &= \frac{\partial \boldsymbol{\xi}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} + \frac{\partial t'}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}}, \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial \boldsymbol{\xi}}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} + \frac{\partial t'}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t'} = -\frac{eD\mathbf{E}}{kT} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} + \frac{\partial}{\partial t'},\end{aligned}$$

то есть

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right|_{t=\text{const}} = \left. \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right|_{t'=\text{const}}, \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\mathbf{r}=\text{const}} = \left. \frac{\partial}{\partial t'} \right|_{\boldsymbol{\xi}=\text{const}} - \frac{eD\mathbf{E}}{kT} \left. \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right|_{t'=\text{const}}.$$

В результате (4.20) преобразуется к уравнению

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{\xi}, t')}{\partial t'} = D \nabla_{\boldsymbol{\xi}}^2 f(\boldsymbol{\xi}, t'),$$

решение которого имеет вид (4.17) (при $\mathbf{r}_0 = 0$, $t_0 = 0$) с заменой $t \rightarrow t'$, $\mathbf{r} \rightarrow \boldsymbol{\xi}$. Возвращаясь снова к переменным \mathbf{r}, t согласно (4.21), получаем решение уравнения (4.20):

$$f(\mathbf{r}, t) = [4\pi Dt]^{-3/2} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \frac{eD\mathbf{E}t}{kT})^2}{4Dt}\right). \quad (4.22)$$

Вычислим теперь $\bar{\mathbf{r}}$ и $\overline{\mathbf{r}^2}$. Для вычисления

$$\bar{\mathbf{r}} = \int \mathbf{r} f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

сделаем замену переменной

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \frac{eD\mathbf{E}}{kT} t, \quad (4.23)$$

так что

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{r}} &= \int \left(\mathbf{r}' + \frac{eD\mathbf{E}}{kT} t \right) \frac{e^{-\mathbf{r}'^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{eD\mathbf{E}}{kT} t \int \frac{e^{-\mathbf{r}'^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} d\mathbf{r}' + (4\pi Dt)^{-3/2} \int \mathbf{r}' e^{-\mathbf{r}'^2/4Dt} d\mathbf{r}'.\end{aligned} \quad (4.24)$$

Здесь первый интеграл равен единице по условию нормировки функции распределения (4.17) (проверить это непосредственным вычислением его как произведения трех интегралов Пуассона по переменным x', y', z'). Второй

интеграл равен нулю (проверьте самостоятельно, интегрируя, например, в сферических координатах). В итоге получаем:

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{eD\mathbf{E}}{kT}t,$$

т.е. ион совершает равномерное движение в направлении электрического поля со скоростью

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{D}{kT}e\mathbf{E}. \quad (4.25)$$

При вычислении $\overline{\mathbf{r}^2}$ в интеграле также делаем замену (4.23), что дает:

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{r}^2} &= \int \left(\mathbf{r}' + \frac{eD\mathbf{E}}{kT}t \right)^2 f(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' = \int \mathbf{r}'^2 \frac{e^{-\mathbf{r}'^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} d\mathbf{r}' + \\ &+ \frac{2eDt}{kT} \int (\mathbf{r}'\mathbf{E}) \frac{e^{-\mathbf{r}'^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} d\mathbf{r}' + \frac{e^2 D^2 \mathbf{E}^2}{k^2 T^2} t^2 \int \frac{e^{-\mathbf{r}'^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Здесь первый интеграл равен $6Dt$ аналогично (4.15)–(4.19); второй равен нулю из тех же соображений, что и второй член в (4.24), последний интеграл равен единице вследствие нормированности распределения (4.17). В результате находим:

$$\overline{\mathbf{r}^2} = 6Dt + \frac{e^2 \mathbf{E}^2 D^2}{k^2 T^2} t^2 = 6Dt + (\bar{\mathbf{v}}t)^2. \quad (4.26)$$

Отметим, что дисперсия \mathbf{r} дается формулой:

$$\overline{(\Delta\mathbf{r})^2} = \overline{\mathbf{r}^2} - (\bar{\mathbf{r}})^2 = 6Dt,$$

так что движение иона со средней скоростью (4.25) как бы налагается на беспорядочное флуктуационное движение иона, обусловленное столкновениями. Подвижность q иона согласно (4.7) и (4.25) есть:

$$q = \frac{D}{kT}. \quad (4.27)$$

Мы получили максимальную информацию, которую можно извлечь из уравнения Фоккера–Планка, не привлекая дополнительных соображений относительно зависимости коэффициента диффузии D от свойств среды. Так, если учесть, что направленное движение частицы в среде сопровождается возникновением силы трения $\mathbf{F}_{\text{тр}}$, пропорциональной скорости $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -\gamma\mathbf{v}$ и уравновешивающей внешнюю силу \mathbf{F} (именно поэтому частицы движутся равномерно, см. (4.25), хотя на нее действует постоянная сила \mathbf{F}), то подвижность q выражается через коэффициент трения γ :

$$\mathbf{F} = \frac{1}{q}\bar{\mathbf{v}}, \quad \mathbf{F} + \mathbf{F}_{\text{тр}} = 0 \rightarrow q = \frac{1}{\gamma}.$$

Из сравнения q с (4.27) следует:

$$D = \frac{kT}{\gamma},$$

т.е. в вязкой среде D пропорционален температуре T . В частности, для частицы сферической формы радиуса R γ выражается через коэффициент вязкости η : $\gamma = 6\pi R\eta$ (закон Стокса), и для D имеем:

$$D = \frac{kT}{6\pi R\eta}.$$

Задачи для самостоятельного решения

4.1. Вычислить среднее смещение $\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}$ броуновской частицы в отсутствии внешних сил.

Ответ: $\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)} = 0.$

4.2. Используя результаты примера 15, рассчитать электропроводность электролита. Концентрация ионов n .

Ответ: $\sigma = ne^2 \frac{D}{kT}, \quad D = \frac{kT}{6\pi R\eta}.$

4.3. Исходя из уравнения Фоккера—Планка, вычислить среднее смещение $\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}$ и средний квадрат смещения броуновской частицы в поле силы тяжести. Масса частицы m .

Указание: решение задачи провести аналогично примеру 15.

Ответ: $\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)} = \frac{mgD}{kT}t, \quad \overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} = 6Dt + \left(\frac{mgD}{kT}\right)^2 t^2,$
где $D = \frac{kT}{6\pi R\eta}.$

Рекомендуемая литература:

[4, гл. 2], [7, ч. IV, § 6, 10], [8, § 21], [9, § 82, 83].

Список литературы

1. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики / А. И. Ансельм. — М. : Наука, 1973. — 424 с.
2. Давыдов А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов. — М. : Наука, 1973. — 704 с.
3. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика : в 3 т. / И. А. Квасников. — М. : Едиториал УРСС, 2002. — Т. 2 : Теория равновесных систем. — 432 с.
4. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика : в 3 т. / И. А. Квасников. — М. : Едиториал УРСС, 2003. — Т. 3 : Теория неравновесных систем. — 448 с.
5. Кондратьев А. С. Задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории / А. С. Кондратьев, П. А. Райгородский. — М. : Физматлит, 2007. — 256 с.
6. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 2001. — 613 с.
7. Левич В. Г. Курс теоретической физики : в 2-х т. / В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мямлин. — М. : Наука, 1971. — Т. 2. — 936 с.
8. Лифшиц Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. — М. : Наука, 2002. — 535 с.
9. Румер Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. — Новосибирск : Изд-во Новосибирск. ун-та, 2000. — 608 с.
10. Терлецкий Я. П. Статистическая физика / Я. П. Терлецкий. — М. : Высш. шк., 1994. — 350 с.

Учебное издание

Алмалиев Александр Николаевич,
Копытин Игорь Васильевич,
Мармо Сергей Иванович,
Чуракова Татьяна Алексеевна

КВАНТОВАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИКА

Учебное пособие для вузов

Редактор И. Г. Вальнкина