

VILNIAUS UNIVERSITETAS
TEORINĖS FIZIKOS KATEDRA

Jonas Julijonas Kaladė

STATISTINĖ FIZIKA

MOKYMO PRIEMONĖ

VILNIUS 2005

© VU Teorinės fizikos katedra, 2005

Statistinė fizika yra teorinės fizikos šaka, nagrinėjanti makroskopines sistemas remdamasi sistemų mikroskopinės sandaros modeliais. Mikroskopinės sandaros modelis – tai visuma teiginių, nusakančių iš ko (atomų, molekulių ar kitų mikroobjektų) ir kaip sistema sudaryta, pagal kokius dėsnius sistemą sudarantys objektai juda ir sąveikauja. Jeigu mikroskopinės sandaros modelyje atsižvelgiama į mikroobjektų kvantines savybes – statistinė fizika vadinama **kvantine**, o jei remiamasi klasikinės mechanikos dėsniais – **klasikine**.

Visą statistinės fizikos mokslą sudaro pakankamai savarankiškos jos dalys: pusiausvirų sistemų (jose nėra pernašos reiškinių) teorija, kartais vadinama **statistine termodinamika** ir nepusiausvirų sistemų teorija – **fizikinė kinetika**.

Statistinės fizikos pradmenis 19 a. 60 – 70 m. suformulavo Dž.K.Maksvelis ir L.Bolcmanas (Maksvelio skirstinys, Bolcmano skirstinys, Bolcmano kinetinė lygtis). Statistinės fizikos pradus ir pagrindinius klasikinio artinio skirstinius 1902 m. paskelbė Dž.V.Gibbsas. Kartu su kvantine mechanika atsirado ir kvantinė statistika. 20 a. viduryje buvo ištobulinti statistinės fizikos (ypač statistinės termodinamikos) metodai.

Ši mokymo priemonė skirta Fizikos fakulteto pagrindinių studijų studentams. Joje išdėstyta pusiausvirų sistemų statistinė teorija. Priemonė apsvarstyta Teorinės fizikos katedroje (protokolas 9-2004).

Turinys

I skyrius

Statistinės fizikos sąvokos ir pradai:

		3
1.1	Sistemų, sudarytų iš labai daug dalelių, mikroskopinio aprašymo problemos	3
1.2	Statistinės fizikos objektas. Sistema ir jos aplinka	4
1.3	Pagrindinis statistinės fizikos postulatas	6
1.4	Atitiktens postulatas	7
1.5	Statistinė pusiausvyra	7
1.6	Fazinė erdvė	8
1.7	Lijuvilio teorema	10
1.8	Lijuvilio lygtis	11
1.9	Nepilnutinio parašymo postulatas	13

II skyrius

Pagrindiniai statistinės termodinamikos skirstiniai:

		15
2.1	Mikrokanoninis skirstinys	15
2.2	Mikrokanoniniu skirstiniu aprašymų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė	18
2.3	Kanoninis skirstinys	23
2.4	Kanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė	29
2.5	Kanoninio skirstinio klasikinis artinys	31
2.6	Vienodo pasiskirstymo dėsnis	33
2.7	Maksvelio skirstinys	36
2.8	Bolcmano skirstinys	38
2.9	Idealiųjų dujų laisvoji energija ir entropija	40
2.10	Gibso paradoksas	42
2.11	Didysis kanoninis skirstinys	44
2.12	Didžiuoju kanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė	46

III skyrius

Kvantinė statistika:

		50
3.1	Kvantiniai reiškiniai makroskopinėse sistemose	50
3.2	Laisvų materialių taškų judėjimo kvantavimas	51
3.3	Tapačių dalelių pasiskirstymas būsenomis	54
3.4	Kvantinių dujų dalelės energinio spektro savybė	61
3.5	Kvantinių dujų būsenų tankio funkcija	63
3.6	Silpnai išsigimusios kvantinės dujos	64
3.7	Išsigimusios Fermio dujos	68
3.8	Išsigimusios Bozės dujos. Bozės ir Einšteino kondensacija	75
3.9	Šiluminiai spinduliai	80
3.10	Kietųjų kūnų šiluminės talpos teorija	86
3.11	Vienatomių dujų atomų vidinės sandaros vaidmuo	96
3.12	Neigiamoji termodinaminė temperatūra	100
3.13	Kanoninio skirstinio statistinis operatorius	105
3.14	Statistinio operatoriaus trikdžių eilutė	108
3.15	Laisvosios energijos skaičiavimas trikdžių metodu	110

Uždaviniai 113

Literatūra 115

I SKYRIUS

STATISTINĖS FIZIKOS SĄVOKOS IR PRADAI

1.1. Sistemų, sudarytų iš labai daug dalelių, mikroskopinio aprašymo problemos

Teorinės bei kvantinės mechanikų metodais galime nagrinėti sistemas, sudarytas iš bet kokio dalelių skaičiaus. Aptarkime teorinės mechanikos konservatyviąją sistemą aprašančias Hamiltono lygtis:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, f. \quad (1.1)$$

čia q_i – i -tojo laisvės laipsnio apibendrintoji (arba dalelės) koordinatė; p_i – i -tojo laisvės laipsnio apibendrintasis (arba dalelės) judesio kiekis; H – Hamiltono funkcija, išreiškianti sistemos mechaninę energiją (kinetinės ir potencinės energijos suma); H priklauso nuo visų q_i ir p_i ; f – mechaninių laisvės laipsnių skaičius; \dot{q}_i , \dot{p}_i reiškia dydžių q_i ir p_i išvestines laiku.

Vienareikšmis (1.1) lygčių sprendinys priklauso nuo laiko t ir visų q_i ir p_i pradinių verčių. Pažymėję visų q_i pradinių verčių rinkinį q_0 , o visų p_i pradinių verčių rinkinį p_0 , tikslų arba apytikslį (1.1) sprendinį galime užrašyti šitaip:

$$q_i = q_i(q_0, p_0, t), \quad p_i = p_i(q_0, p_0, t), \quad i = 1, \dots, f. \quad (1.2)$$

Sistemos būseną, nusakyta naudojant visas (1.2) funkcijas, vadinama mikroskopine būsena, arba pilnutinai aprašytąja būsena. Visa sistema apibūdinama tam tikrais q_i ir p_i dariniais, pavyzdžiui, pirmaisiais ir antraisiais judėjimo integralais, išreikštai nepriklausančiais nuo t , bet priklausančiais nuo visų q_i ir p_i ; taigi tuo pačiu priklausančiais nuo rinkinių q_0 ir p_0 verčių. Daugumos realių fizikinių sistemų dalelių skaičius lygintinas su 10^{20} . Kadangi rinkinį q_0 , p_0 sudaro $2f$ dydžių, tai paminėtos sistemos kokios nors charakteristikos išraiškoje bus $\sim 10^{20}$ parametru. Aišku, kad išraiška, kurioje yra $\sim 10^{20}$ parametru, negali būti detalai išanalizuota, taigi, negali būti pasiektas pagrindinis teorijos tikslas. Geriausia, ką šiuo atveju galima būtų pasiekti – pateikti tam tikrą statistinio pobūdžio prognozę. Antra vertus, koordinačių ir judesio kiekių pradinės vertės nustatomos ne teoriškai, o eksperimentu (stebėjimais). Stebėjimais detalai nustatyti $\sim 10^{20}$ dydžių verčių taip pat neįmanoma. Vėlgi, geriausiu atveju gal būt pavyktų nustatyti tik tų verčių tam

tikrą skirstinį. Išvada akivaizdi: sistemoms, kurių dalelių skaičius lygintinas su $\sim 10^{20}$, sudaryti klasikinės mechanikos mikroskopinį aprašymą neįmanoma.

Analogiškos išvados prieitume taikydami kvantinės mechanikos metodus sistemoms, sudarytoms iš labai daug dalelių. Nuostoviają sistemos būseną šiuo atveju aprašytume Šredingerio lygtimi

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad (1.3)$$

kurioje \hat{H} - Hamiltono operatorius; n - kvantinių skaičių rinkinys, nusakantis sistemos mikroskopinę būseną; φ_n - sistemos n -tosios būsenos funkcija; E_n - tos būsenos energija. Bendruoju atveju rinkinį n sudaro visų sistemos dalelių kvantiniai skaičiai, todėl rinkinio n parametrų skaičius lygintinas su sistemos dalelių skaičiumi. Visa sistema apibūdinama kvantmechaniniais vidurkiais

$$F_m = \int \varphi_n^+ \rho \hat{F} \varphi_n d\tau, \quad (1.4)$$

čia \hat{F} - fizikinio dydžio operatorius; $d\tau$ - visų kintamųjų (pvz., koordinačių), nuo kurių priklauso φ_n , diferencialų sandauga. (1.3), (1.4) formulės teikia kvantinės mechanikos mikroskopinį (pilnutinį) aprašymą. Kai sistema iš $\sim 10^{20}$ dalelių, tai ir F_m priklauso nuo $\sim 10^{20}$ parametrų. Taigi ir šiuo atveju mikroskopinio aprašymo problema tokia pati, kaip ir teorinėje mechanikoje.

Tad sistemoms, sudarytoms iš labai daug dalelių, tirti reikalinga teorija, kuri visą sistemą aprašytų kitaip, negu mikroskopinio (pilnutinio) aprašymo teorijos. Tokia nemikroskopinio aprašymo teorija yra statistinė fizika.

1.2. Statistinės fizikos objektas. Sistema ir jos aplinka

Statistinė fizika tiria makroskopines sistemas. Makroskopinė sistema apibrėžiama šiais dviem požymiais: ją turi sudaryti labai daug dalelių (dalelių skaičius lygintinas su $\sim 10^{20}$) ir toji daugelio dalelių sistema turi pakankamai ilgai gyvuoti. Fizikinėje kinetikoje atskleidžiama, kad „pakankamai ilgas gyvavimas“ reiškia tai, jog statistinės fizikos laiko ašis nėra detalioji laiko ašis, o tokia, kurioje būdingos mikroskopinių reiškinių trukmės, pavyzdžiui, kvantinių šuolių trukmės, dalelių pradinių būsenų relaksacijos trukmės, vaizduojamos taškais, t.y., minėti reiškiniai vaizduojami kaip akimirkiniai. Vadinasi, statistinės fizikos nykstamai mažas laiko intervalas yra žymiai ilgesnis už mikroskopinių reiškinių trukmes.

Statistinėje fizikoje makroskopinė sistema apibūdinama nedideliu (žymiai mažesniu negu yra mechaninių laisvės laipsnių) nepriklausomų ir su visa sistema susietų dydžių skaičiumi. Šie dydžiai ir jų vienareikšmės funkcijos vadinami būsenos parametrais. Statistinės fizikos teikiamas makroskopinės sistemos apibūdinimas vadinamas makroskopiniu arba nepilnutiniu aprašymu, o taip nusakyta makroskopinės sistemos būseną – makroskopinę būseną arba nepilnutinai aprašytąją būseną.

Kiekviena reali makroskopinė sistema yra pagal tam tikrus kriterijus išskirta visos fizinės tikrumos dalis. Sistemai nepriskirta, bet ją galinti veikti fizinės tikrumos dalis, vadinama sistemos aplinka.

Aplinkos kūnai ir laukai vadinami išoriniai, o jų būseną ir išdėstymas tiriamosios sistemos atžvilgiu sudaro vadinamąsias išorines sąlygas. Taigi, pastovios išorinės sąlygos reiškia, jog išorinių kūnų ir laukų būsenos nekinta, nesikeičia ir išorinių kūnų padėtis sistemos atžvilgiu. Pastebėsime, kad nebūtinai visi išoriniai kūnai ir išorinių laukų šaltiniai turi būti kitoje erdvės srityje, negu yra sistema: bent dalis jų gali būti toje pačioje erdvės srityje, kurioje yra sistemai priskirtieji kūnai ir laukų šaltiniai.

Jeigu tarp sistemos ir aplinkos nėra nei medžiagos nei energijos mainų – sistema vadinama izoliuotąja. Jeigu energijos mainai yra, bet nėra medžiagos mainų – sistema uždaroji. Medžiagos mainus turinti sistema vadinama atvirąja. Medžiagos mainus lydi ir energijos mainai, todėl atvirajai sistemai būdingi ir energijos mainai.

Būsenos parametrai, kurių vertės lemia išorinės sąlygos, vadinami išoriniais. Visi išoriniai būsenos parametrai priskirtini natūraliajam nepriklausomųjų parametrų rinkiniui. Vidiniais būsenos parametrais vadinami tie parametrai, kurių vertės kinta, kintant sistemos būsenai pastovių išorinių parametrų sąlygomis. Dalis vidinių būsenos parametrų priklauso nepriklausomųjų parametrų rinkiniui, kiti yra nepriklausomųjų parametrų (išorinių ir vidinių) funkcijos. Naudojant šias funkcijas į nepriklausomųjų parametrų rinkinį įeinančių parametrų prigimtį (bet ne skaičių) galima keisti ir jį sudaryti, pavyzdžiui, vien iš vidinių būsenos parametrų. Sistemos, turinčios tik vieną išorinį būsenos parametą, vadinamos paprastosiomis, o daugiau nei vieną – daugiavariantėmis. Vienalyčiai skysčiai, vienalytės dujos induose – paprastųjų

sistemų pavyzdžiai. Dujos, skysčiai induose, ینهstuose į išorinius laukus – daugiavariantės sistemos.

1.3. Pagrindinis statistinės fizikos postulat

Makroskopinei sistemai galima nustatyti tik jos mikroskopinės būsenos tikimybę. Šis teiginys vadinamas pagrindiniu statistinės fizikos postulatu. Vadinasi, jeigu sistemai taikome kvantinį modelį, tai pagal šį postulatą mikroskopinę būseną apibrėžiantys kvantiniai skaičiai, kurių rinkinį žymėjome n , yra nepriklausomi atsitiktiniai dydžiai ir galima surasti tik tų dydžių apibrėžtų verčių tikimybę W_n . Pagrindinis postulat nenusako W_n priklausos nuo n . Šiai priklausai nustatyti reikalingi papildantieji teiginiai. Čia galime nurodyti tik vieną universalų sąryšį, išplaukiantį iš tikimybių sumavimo taisyklės: bet kokios būsenos tikimybė turi būti lygi 1

$$\sum_n W_n = 1. \quad (1.5)$$

Klasikinio artinio atveju mikroskopinę būseną nusako tolydžiai kintančių koordinačių ir judesio kiekių rinkiniai q ir p , todėl gali būti nustatyta būsenos iš elementaraus q ir p intervalo $(q_i, q_i + dq_i; p_i, p_i + dp_i, i=1, \dots, f)$ tikimybė dW . Pagal tikimybių teorijos taisyklės ši tikimybė išreiškiama tikimybės tankiu ρ :

$$dW = \rho(q, p)d\Gamma, \quad (1.6)$$

$$d\Gamma = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f. \quad (1.7)$$

(1.5) dabar pakeičia šitokia tikimybės tankio normavimo sąlyga:

$$\int \rho(q, p)d\Gamma = 1. \quad (1.8)$$

Visi q_i ir p_i yra nepriklausomi atsitiktiniai dydžiai, todėl (1.8) visais q_i ir p_i integruojama nepriklausomai.

Jeigu sistemos mikroskopinė būsena laikui bėgant kinta, tai W_n ir ρ išreikštai priklauso ir nuo laiko t . Pastarasis kintamais nėra atsitiktinis dydis.

Skirtingų mikroskopinių būsenų sistema gali būti tik skirtingais laiko momentais. Detaliojoje laiko ašyje skirtingų laiko momentų būsenos nėra atsitiktinės, o susietos įvairiais tvermės dėsniais. Tačiau grubiojoje laiko ašyje ši sąsaja neatskleidžiama ir skirtingos būsenos tampa atsitiktinėmis, ką ir išreiškia pagrindinis statistinis fizikos postulat.

1.4. Atitikmens postulatas

Kiekvienoje teorijoje turi būti suformuluoti teiginiai, nusakantys, kokie teorijos dariniai atitinka stebimuosius dydžius. Tam tikra išimtis yra teorinė mechanika, dažnai operuojanti betarpiškai stebimais dydžiais, bei termodinamika, naudojanti tik stebimuosius dydžius. Kvantinės mechanikos kvantmechaniniai vidurkiai bei teorinės mechanikos dydžiai, priklausantys nuo koordinačių ir judesių kiekių, kaip išplaukia iš pagrindinio statistinės fizikos postulato, yra atsitiktiniai dydžiai, todėl negali būti stebimųjų atitikmenimis. Stebimąjį dydį turi atitikti vienareikšmis teorijos darinys, kurių, turinčių tą pačią dimensiją, gali būti nevienas. Todėl formuluojamas šitoks teiginys: statistinėje fizikoje stebimųjų dydžių atitikmenimis yra kvantmechaniniai vidurkiai arba mechaninių dydžių statistiniai vidurkiai. Pastarasis teiginys vadinamas statistinės fizikos atitikmens postulatu. Taigi, jei sistemai taikome kvantinį modelį, statistinis vidurkis išreiškiamas lygybe

$$\bar{F} = \sum_n F_m W_n, \quad (1.9)$$

o jeigu remiamės klasikiniu artiniu, tai mechaninio dydžio $F(q, p)$ statistinis vidurkis

$$\bar{F} = \int F(q, p) \rho(q, p) d\Gamma. \quad (1.10)$$

Iš atitikmens postulato plaukia, kad ir diferencialiniai statistinių vidurkių sąryšiai turi būti tokie patys, kaip atitinkamų stebimųjų dydžių diferencialiniai sąryšiai. Pastaroji išvada leidžia nustatyti dydžių, kurie teorinėje bei kvantinėje mechanikoje neapibrėžiami, statistinius atitikmenis.

Čia suformuluotas atitikmens postulatas patikslinamas fliuktuacijų teorijoje, tačiau tas patikslinimas nekeičia kiekybinių rezultatų, gautų naudojant šio skirsnio formuluotę.

1.5. Statistinė pusiausvyra

Jeigu pastoviomis išorinėmis sąlygomis visų dydžių statistiniai vidurkiai kiek norima ilgai išlieka nekintantys, sakoma, jog makroskopinė sistema yra statistinės pusiausvyros (pusiausvrios būsenos). Praktinis požymis, pagal kurį galima nustatyti, ar sistema yra statistinės pusiausvyros, yra tas, jog šiuo atveju sistemoje nėra pernašos reiškinių. Pernašos reiškinių nebuvimas nereiškia, jog

sistemoje yra sustojęs mikroskopinis judėjimas: kietojo kūno atomai virpa apie savo pusiausvyrasias padėtis, atomų ar molekulių elektronai juda pagal kvantinės mechanikos dėsnius ir t.t., tačiau sistemoje nėra kryptingo makroskopinio (daugelio dalelių) judėjimo, pernešančio energiją, masę ir kt. Statistinės pusiausvyros būseną būtina skirti nuo nuostoviosios būsenos, kuomet sistemą apibūdinantys dydžiai laikui bėgant nekinta, tačiau jų pastovumas palaikomas besikeičiančių išorinių sąlygų. Pavyzdys – nuolatinės srovės grandinė, kai krūvius teikiantys šaltiniai laikomi išoriniais kūnais. Šiuo atveju srovės pastovumas palaikomas šaltinių besikeičiančių būsenų.

Nuostovios būsenos sistemoje pernaša yra, tačiau pernašos srautai pastovūs.

Statistinės fizikos šaka, nagrinėjanti statistinės pusiausvyros sistemas, vadinama statistine termodinamika. Makroskopines sistemas, kurios nėra statistinės pusiausvyros (jose vyksta nuostovūs arba nenuostovūs pernašos reiškiniai) nagrinėja fizikinė kinetika. Toliau šiame leidinyje nagrinėsime tik statistinės pusiausvyros sistemas.

Iš statistinės pusiausvyros apibrėžimo išplaukia, kad tikimybė W_n bei tikimybės tankis ρ negali išreikštai priklausyti nuo laiko, t.y., turi galioti

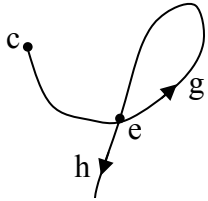
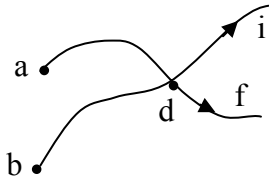
$$\frac{\partial W_n}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (1.11)$$

mat priešingu atveju negalėtų visų dydžių statistiniai vidurkiai išlikti pastoviais. Statistinės pusiausvyros atveju galima rasti universalias W_n ir ρ išraiškas. Tokios universalios išraiškos neegzistuoja, kai sistema nėra statistinės pusiausvyros.

1.6. Fazinė erdvė

Prisiminsime kai kurias, statistinėje fizikoje svarbias, teorinės mechanikos sąvokas. Kaip žinome, mechaninės sistemos mikroskopinę būseną apibrėžia $2f$ dydžių – f apibendrintųjų koordinačių q_i ir f apibendrintųjų judesio kiekių p_i ($i=1, \dots, f$), priklausančių nuo pradinių sąlygų ir laiko. Apibrėšime abstrakčią $2f$ matavimų erdvę, kurioje taško padėtį nusakytų tam tikro laiko momento visų q_i ir p_i vertės. Toji erdvė vadinama fazine erdve. Aišku, jog šios erdvės taškas, kuris vadinamas faziniu tašku, vaizduoja tam tikro laiko momento sistemos

mikroskopinę būseną. Laikui bėgant fazinis taškas juda ir fazinėje erdvėje nubrėžia tam tikrą trajektoriją, vadinamą fazine trajektorija. Fazinė trajektorija vaizduoja sistemos mikroskopinės būsenos kitimą laikui bėgant. Iš visų galimų mechanikos lygčių sprendinių fizikinę prasmę turinčiais laikomi tie q_i ir p_i , kurie yra vienareikšmės pradinių sąlygų ir laiko funkcijos. Ši sąlyga vadinama mechanikos priežastingumo principu. Taigi, jei pradinė būsena apibrėžta, tai kiekvienu vėlesniu laiko momentu galima tik viena vienintelė būsena. Priežastingumo principas lemia, jog skirtingas pradines sąlygas atitinkančios fazinės trajektorijos nesusikerta, o fazinė trajektorija negali kirsti pati savęs. Iš tikrųjų, tarus priešingai (1 pav., a,b,c – pradinės būsenos, d,e – susikirtimo taškai), susikirtimo taškus galėtume laikyti vaizduojančiais pradines būsenas ir išeitų, kad kiekvienu kitu laiko momentu būtų galimos dvi skirtingos būsenos (i,f arba g,h), kilusios iš tos pačios pradinės būsenos. Bet šitaip negali būti.



1 pav.

Sistemos mechaninė energija H priklauso nuo visų q_i ir p_i . Tarkime, ji apibrėžta ir lygi H_0 ,

$$H(q, p) = H_0. \quad (1.12)$$

(1.12) lygybė susieja $2f$ kintamųjų vienu sąryšiu ir apibrėžia $2f - 1$ matavimų hiperpaviršių, kuris vadinamas ergodiniu paviršiumi. Šio paviršiaus taškai vaizduoja vienodos energijos, lygios H_0 , mikroskopines būsenas. Taigi izoliuotosios sistemos galimos mikroskopinės būsenos yra vaizduojamos sistemos energiją atitinkančio ergodinio paviršiaus taškais.

Dydis $d\Gamma = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$ vadinamas fazinės erdvės tūrio elementu (elementariuoju tūriu). Fazinės erdvės tūris Γ reiškiamas integralu

$$\Gamma = \int_{(H_1, H_0)} d\Gamma, \quad (1.13)$$

kuris integruojamas fazinės erdvės srityje tarp dviejų ergodinių paviršių, atitinkančių energijos vertės H_1 ir H_0 . Tare, kad H_1 gali įgyti įvairias vertes ir pažymėję $H_1 = H$, (1.13) lygybė išreiškiame fazinės erdvės tūrį kaip energijos H funkciją: $\Gamma = \Gamma(H)$. Kadangi kiekviena sistema yra tam tikromis išorinėmis sąlygomis, kurias nusako išorinių parametrų rinkinys ψ , tai Γ priklauso ne tik nuo H bet ir nuo ψ : $\Gamma = \Gamma(H, \psi)$. Apibendrintųjų koordinačių ir judesio kiekių

diferencialai, išreiškiantys $d\Gamma$, skaičiuojami pastoviam ψ , todėl (1.13) esantį $d\Gamma$ galime išreikšti šitaip:

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi} dH. \quad (1.14)$$

Tuomet normavimo sąlyga (1.8) ir statistinio vidurkio išraiška (1.10) užrašoma lygybėmis

$$\int \rho(q, p) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi} dH = 1, \quad (1.15)$$

$$\bar{F} = \int F(q, p) \rho(q, p) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi} dH. \quad (1.16)$$

Jeigu $\rho(q, p)$ bei $F(q, p)$ išreiškiami tik Hamiltono funkcija H , tai (1.15) ir (1.16) integralų apskaičiavimas paprastesnis, negu (1.8), (1.10) integravimas. Jei ρ ir F nėra vien H funkcijos, tai (1.15) ir (1.16) integravimas lygiai toks pat, kaip ir (1.8) ir (1.10).

1.7. Lijuvilio teorema

Nustatysime, kaip laikui bėgant kinta fazinės erdvės tūrio elementas $d\Gamma$, kai jį sudarantys fazinės erdvės taškai juda pagal Hamiltono lygtis. Skaičiuojame $d\Gamma$ išvestinę laiku:

$$\frac{d}{dt} d\Gamma = \sum_{j=1}^f \prod_{i \neq j} dq_i dp_j \frac{d}{dt} (dq_j dp_j), \quad (1.17)$$

$$\frac{d}{dt} (dq_j dp_j) = dq_j \frac{dp_j}{dt} + dp_j \frac{dq_j}{dt}, \quad (1.18)$$

čia atsižvelgiama į tai, kad dq_j ir dp_j reiškia nepriklausomą pokytį q_j arba p_j , todėl sukeitus šio pokyčio ir išvestinės laiku operacijas, prie pokyčio ženklo nurodytas nepriklausomai kintantis dydis. Pasinaudoję Hamiltono lygtimis (1.1), randame:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (dq_j dp_j) &= dq_j \frac{dp_j}{dt} + dp_j \frac{dq_j}{dt} = \\ &= -dq_j \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial q_j} \right) dp_j + dp_j \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_j \partial p_j} \right) dq_j = 0. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Įrašę (1.19) į (1.17), turime

$$\frac{d}{dt} d\Gamma = 0. \quad (1.20)$$

Pastaroji lygybė išreiškia Ljувilio teoremą: fazinės erdvės tūrio elementas, sudarytas iš fazinės erdvės taškų, judančių pagal Hamiltono lygtis, laikui bėgant nekinta. Iš čia plaukia, kad nekinta ir baigtinis fazinis tūris, reiškiamas (1.13) lygybe. Fazinio tūrio pastovumas nereiškia, kad nesikeičia tūrio forma – ji gali kisti. Jei praėjus tam tikram laikotarpiui fazinio tūrio forma tiek daug pakinta, kad pradžioje labai arti vienas kito buvę fazinės erdvės taškai ilgainiui labai nutolsta, sakoma, jog sistemoje yra dinaminis chaosas.

Ljувilio teorema kiekybiškai išreiškia 1.6 skirsnyje aptartą fazinių trajektorijų savybę: faziniai taškai laikui bėgant neišnyksta, nesusilieja, o tik persikelia iš vienos fazinės erdvės srities į kitą.

Ljувilio teoremos (1.20) matematinei išraiškai suteiksime kitą pavidalą. Tarkime laiko momentu $t=t_0$ galimos pradinės būsenos yra iš intervalo $q_0, q_0+dq_0; p_0, p_0+dp_0$ ir vaizduojamos tūrio elemento $d\Gamma_0$ taškais. Laikui bėgant $d\Gamma_0$ taškai persikelia į kitą fazinės erdvės sritį ir laiko momentu $t=t$ sudaro tūrio elementą $d\Gamma$, apibrėžiamą apibendrintosiomis koordinatėmis ir judesio kiekiais iš intervalo $q, q+dq; p, p+dp$. Mechanikos lygtys vienareikšmiai sieja q ir p su q_0 ir p_0 , todėl perėjimą prie verčių q ir p galime interpretuoti kaip tam tikrą transformaciją. Vadinasi, galime rašyti:

$$d\Gamma = \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} d\Gamma_0, \quad (1.21)$$

čia $\frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)}$ - transformacijos iš q_0, p_0 į q, p jakobianas. Pagal Ljувilio teoremą

$d\Gamma = d\Gamma_0$, todėl kitaip ši teorema būtų išreiškiama lygybe

$$\frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = 1. \quad (1.22)$$

Jeigu (1.22) lygybė negalioja, tai negalioja ir Ljувilio teorema. Ljувilio teoremos galiojimo patikrai dažnai parankiau naudoti (1.22) negu (1.20).

1.8. Ljувilio lygtis

Tarkime, jog laiko momentu t mikroskopinės būsenos iš intervalo $q, q+dq; p, p+dp$ tikimybė yra $dW(q, p, t)$ (čia, kaip visada, q ir p žymi visų q_i ir p_i rinkinį). Laikome, kad sistemos būsenos kitimą nusako Hamiltono lygtys, o Hamiltono funkcija išreikštai nuo laiko nepriklauso. Praėjus laikotarpiui Δt ,

apibendrintosios koordinatės ir judesio kiekiai yra įgiję prieaugius $\Delta q, \Delta p$. Tikimybė, jog sistema laiko momentu $t + \Delta t$ bus būsenos iš intervalo $q', q' + dq', p', p' + dp$ (čia $q' = q + \Delta q, p' = p + \Delta p$), tarkime, lygi $dW(q + \Delta q, p + \Delta p, t + \Delta t)$. Iš patirties aišku, kad šios abi tikimybės lygios. Taigi, išreiškę tikimybes tikimybių tankiais, turime

$$\rho(q, p, t) d\Gamma = \rho(q + \Delta q, p + \Delta p, t + \Delta t) d\Gamma'. \quad (1.23)$$

Pagal Lijuvilio teoremą $d\Gamma' = d\Gamma$, todėl išplaukia

$$\rho(q, p, t) = \rho(q + \Delta q, p + \Delta p, t + \Delta t). \quad (1.24)$$

(1.24) dešiniąją pusę skleidžiame prieaugių laipsnių eilute:

$$\rho(q + \Delta q, p + \Delta p, t + \Delta t) = \rho(q, p, t) + \Delta t \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\Delta q_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \Delta p_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dots \right). \quad (1.25)$$

Įrašę (1.25) skleidinį į (1.24), perkėlę skleidinio pirmąjį dėmenį į (1.24) kairiąją pusę, po to gautos lygybės abi pusės padalinę iš Δt ir apskaičiavę ribą $\Delta t \rightarrow 0$, randame

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0, \quad (1.26)$$

nes skaičiuojant ribą, (1.25) daugtaškio dėmenys įnašo neduoda. Pasinaudoję Hamiltono lygtimis, (1.26) perrašome šitaip:

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = \{H(q, p), \rho(q, p, t)\}. \quad (1.27)$$

Čia

$$\{H, \rho\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) \quad (1.28)$$

funkcijų H ir ρ Puasono skliaustai.

Diferencialinė dalinėmis išvestinėmis ρ (1.27) lygtis vadinama Lijuvilio lygtimi. Tačiau makroskopinei sistemai (1.27) sprendinys negali būti panaudotas. Mat, vienareikšmiam (1.27) sprendiniui rasti reikėtų ρ pradinės sąlygos, kurią nusakytų $2f$ pradinių q ir p verčių. Taigi (1.27) sprendinys teiktų tokio paties detalumo aprašymą, kaip ir Hamiltono lygtys. Tačiau Lijuvilio lygtis (bet ne jos tikslus sprendinys) svarbi sudarant makroskopinių sistemų nepilnutinį aprašymą.

1.9. Nepilnutinio aprašymo postulatats

Nagrinėsime statistinės pusiausvyros sistemą. Šiomis sąlygomis, kaip matėme 1.5 skirsnyje,

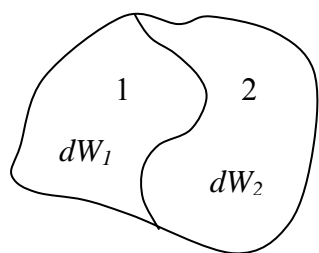
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

todėl iš Lijuvilio lygties išplaukia, kad statistinei pusiausvyrai

$$\{H, \rho\} = 0. \quad (1.29)$$

Teorinėje mechanikoje išvedama, jog H ir tam tikros funkcijos Puasono skliaustų lygybė nuliui, reiškia, kad toji funkcija yra tvarusis dydis (judėjimo integralas). Išeitų, kad ρ yra judėjimo integralas, o bendriau – judėjimo integralų darinys. Jeigu ρ sudarytume iš visų nepriklausomų judėjimo integralų, kurių iš viso yra $2f$, tai turėtume pilnutinį aprašymą, kurio mes nesiekiamo. Naudodami ρ , sudarytą tik iš dalies judėjimo integralų, jau turėtume nepilnutinį sistemos aprašymą. Aptarsime kai kurių judėjimo integralų vaidmenį.

Išnagrinėkime sistemą, sudaryta iš dviejų nesąveikaujančių dalių (2 pav.). Tarkime, dW_1 – tikimybė, jog pirmoji dalis yra būsenos, vaizduojamos tos dalies fazinės erdvės tūrio elemento $d\Gamma_1$ taškais (sutartinai „pirmoji“ būseną), o dW_2 – tikimybė, jog antroji dalis yra būsenos, vaizduojama antrosios dalies fazinės erdvės tūrio elemento $d\Gamma_2$ taškais („antroji“ būseną). Pagaliau,



2 pav.

tegul dW – tikimybė, jog iš abiejų dalių sudaryta sistema yra būsenos, kai pirmoji dalis „pirmosios“, o antroji dalis – „antrosios“ būsenų. Kadangi dalys nesąveikauja, tai

$$dW = dW_1 dW_2. \quad (1.30)$$

Išreiškę tikimybes jų tankiais, turime

$$\rho d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2, \quad (1.31)$$

čia $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$, todėl plaukia

$$\rho = \rho_1 \rho_2. \quad (1.32)$$

Išlogaritmavę (1.32) abi puses, randame

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2. \quad (1.33)$$

Funkcija ρ apibūdina visą sistemą, o ρ_1 ir ρ_2 tik atitinkančias dalis. Matome, kad tikimybės tankio logaritmai tenkina adityvumo sąlygą, todėl jie gali priklausyti tik nuo adityviųjų dydžių. Šią ρ savybę apibendriname ir toliau

laikysime, kad ir iš sąveikaujančių dalių sudarytos sistemos mikroskopinės būsenos tikimybės tankis gali priklausyti tik nuo adityviųjų judėjimo integralų. Pagrindiniai adityvieji judėjimo integralai yra 7 skaliariniai dydžiai: energija H , judesio kiekis \vec{P} ir judesio kiekio momentas \vec{L} . Tačiau konkrečiai sistemai \vec{P} tvarus tik tada, kai jai visi erdvės taškai yra lygiaverčiai. Tačiau taip nebūna, jei sistema yra išoriniame lauke, arba jos dalelės juda griežtai apribotoje erdvės srityje, pvz., skysčiai arba dujos yra uždarame inde, kurio sienelės dalelių nepraleidžia. \vec{L} tvarus, jei sistemos savybės visomis kryptimis vienodos. Tačiau mechaninė energija H tvari bendresnėmis sąlygomis, negu \vec{P} ir \vec{L} . Todėl postuluoju, jog ρ yra tik H funkcija:

$$\rho = \rho(H). \quad (1.34)$$

Kvantinio modelio atveju vietoj (1.34) būtų

$$W_n = W_n(E_n). \quad (1.35)$$

(1.34) ir (1.35) išreiškia statistinės pusiausvyros sistemų nepilnutinio aprašymo postulata. Esant būtinybei nepilnutinio aprašymo postulas (1.34), (1.35) gali būti praplėstas, ρ ir W_n reiškiant ne vien energiją bet ir kitais judėjimo integralais. Tačiau visada šių integralų skaičius yra žymiai mažesnis už $2f$, o šitai ir reiškia nepilnutinį aprašymą.

II SKYRIUS

PAGRINDINIAI STATISTINĖS TERMODINAMIKOS SKIRSTINIAI

2.1. Mikrokanoninis skirstinys

Nagrinėsime izoliuotąją sistemą. Izoliuotosios sistemos mikroskopinių būsenų pasiskirstymo dėsnis vadinamas mikrokanoniniu skirstiniu.

Visų leistinų izoliuotosios sistemos būsenų energija turi būti vienoda. Pažymėsime ją E_0 . Tuomet galime rašyti, jog izoliuotosios sistemos mikroskopinės būsenos tikimybė

$$W_n = W_n(E_n) = \begin{cases} 0, & \text{jei } E_n \neq E_0 \\ A, & \text{jei } E_n = E_0. \end{cases} \quad (2.1)$$

Čia A pagal nepilnutinio aprašymo postulata gali priklausyti tik nuo E_n . Panaudodami Kronekerio delta, (2.1) perrašome šitaip:

$$W_n = A \delta_{E_n E_0}. \quad (2.2)$$

Dydį A nustatome iš (2.2) normavimo sąlygos

$$\sum_n W_n = \sum_n A \delta_{E_n E_0} = 1. \quad (2.3)$$

(2.3) sumoje iš n išskiriame kvantinį skaičių E_n , o likusius pažymėję n' , bei turėdami dėmesyje tai, jog A nuo n' nepriklauso, randame

$$\sum_n A \delta_{E_n E_0} = \sum_{E_n} A \sum_{n'} \delta_{E_n E_0}. \quad (2.4)$$

Čia n' atžvilgiu sumuojame nuo n' nepriklausančią E_n funkciją, todėl toje sumoje tiek vienodų dėmenų, kiek gali būti skirtingų rinkinių n' , atitinkančių tą pačią E_n . Aišku, tas dėmenų skaičius lygus E_n išsigimimo laipsniui $P(E_n, \psi)$ (čia ψ - išorinis parametras arba jų rinkinys). Taigi iš (2.4), (2.3) plaukia

$$\sum_{E_n} A P(E_n, \psi) \delta_{E_n E_0} = A P(E_0, \psi) = 1. \quad (2.5)$$

Iš čia

$$A = \frac{1}{P(E_0, \psi)}, \quad (2.6)$$

ir sunormuota izoliuotosios sistemos mikroskopinės būsenos tikimybė

$$W_n = \frac{\delta_{E_n E_0}}{P(E_0, \psi)}. \quad (2.7)$$

Pastaroji lygybė išreiškia mikrokanoninį skirstinį. Matome, kad kiekvienos leistinos mikroskopinės būsenos tikimybė yra viena ir ta pati ir lygi P^{-1} , todėl (2.7) dėsnis dar vadinamas vienodų tikimybių dėsniu. Priminsime, kad $P(E_0, \psi)$ – izoliuotosios sistemos energijos vertės, lygios E_0 , išsigimimo laipsnis.

Nustatysime E_0 statistinę prasmę. Energijos statistinis vidurkis

$$\bar{E} = \sum_n E_n W_n = \sum_{E_n} \frac{E_n}{P(E_0, \psi)} \sum_{n'} \delta_{E_n E_0} = E_0, \quad (2.8)$$

kaip ir turėtų būti, nes visų leistinų būsenų energijos vienodos. Pabrėždami E_0 statistinę prasmę, (2.7) perrašome šitaip:

$$W_n = \frac{\delta_{E_n \bar{E}}}{P(\bar{E}, \psi)}. \quad (2.9)$$

Dydžio F statistinis vidurkis

$$\bar{F} = \frac{\sum_n F_{nn} \delta_{E_n \bar{E}}}{P(\bar{E}, \psi)}. \quad (2.10)$$

Daugiklio $\delta_{E_n \bar{E}}$ buvimas bendruoju atveju nesupaprastina (2.10) sumos skaičiavimo. Tačiau, jei F_{nn} priklauso tik nuo E_n , $F_{nn} = F(E_n)$, tai

$$\bar{F} = F(\bar{E}). \quad (2.11)$$

Rasime mikrokanoninio skirstinio klasikinį artinį. Pažymėję klasikiniu artiniu aprašomos izoliuotosios sistemos energiją H_0 , leistinų būsenų tikimybės tankį galime išreikšti lygybe, analogiška (2.1):

$$\rho(H) = \begin{cases} 0, & \text{jei } H \neq H_0, \\ A, & \text{jei } H = H_0. \end{cases} \quad (2.12)$$

Kokia savybė turi pasižymėti A , nustatome išnagrinėję tikimybės normavimo sąlygą (1.15). Joje $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_\psi$ – aprėžta H funkcija, o šiuo atveju ρ priklauso taip pat tik nuo integravimo kintamojo H ir pagal (2.12) nelygi nuliui tik viename taške $H = H_0$. Tarus, kad A – baigtinis dydis, išplauktų, jog (1.15) integralas lygus nuliui, todėl normavimo sąlyga nebūtų tenkinama. Vadinasi A negali būti baigtiniu dydžiu. Taigi $\rho(H)$ turi šitokią savybę: ji lygi nuliui, kai $H \neq H_0$ ir virsta

be galo didele, kai $H = H_0$. Tokia savybė pasižymi Dirako delta funkcija $\delta(H - H_0)$, todėl galime rašyti:

$$\rho(H) = C \delta(H - H_0). \quad (2.13)$$

(2.13) proporcingumo daugiklis C gali priklausyti tik nuo H . Jį nustatome iš (1,15) normavimo sąlygos:

$$\int C \delta(H - H_0) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi} dH = 1. \quad (2.14)$$

Pasinaudoję $\delta(H - H_0)$ savybe, randame

$$C = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H_0} \right)_{\psi}^{-1}, \quad (2.15)$$

čia $\Gamma = \Gamma(H_0, \psi)$. Tuomet normuotas mikrokanoninio skirstinio klasikinis artinys

$$\rho(H) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H_0} \right)_{\psi}^{-1} \delta(H - H_0). \quad (2.16)$$

Mechaninio dydžio statistinis vidurkis

$$\bar{F} = \int F(q, p) \rho(H) d\Gamma = \int F(q, p) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H_0} \right)_{\psi}^{-1} \delta(H - H_0) d\Gamma. \quad (2.17)$$

Jei $F(q, p) = F(H)$, tai, taikydami vidurkiui (1.16), turime $\bar{F} = F(H_0)$. Bendruoju atveju, kai $F(q, p)$ nėra tik H funkcija, o atskirai priklauso dar ir nuo q ir p , po (2.17) integralu esanti Dirako delta funkcija nesupaprastina to integralo apskaičiavimo.

Nesudėtinga apskaičiuoti, jog $\bar{H} = H_0$, kaip ir kvantinio modelio atveju. Pabrėždami H_0 statistinę prasmę, (2.16) perrašome šitaip:

$$\rho(H) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \bar{H}} \right)_{\psi}^{-1} \delta(H - \bar{H}). \quad (2.18)$$

Čia Γ apskaičiuotas kaip \bar{H} funkcija, $\Gamma = \Gamma(\bar{H}, \psi)$.

Mikrokanoninio skirstinio klasikinį artinį 1902 m. paskelbė JAV fizikas Dž.Gibsas, todėl mikrokanoninis skirstinys dar vadinamas Gibso mikrokanoniniu skirstiniu. Realiai egzistuojančių izoliuotų sistemų nėra, todėl sistemų charakteristikų skaičiavimas, taikant mikrokanoninį skirstinį, tėra akademinis uždavinys. Tačiau toliau matysime, kad mikrokanoninis skirstinys svarbus nustatant kitų neizoliuotų, sistemų mikroskopinių būsenų pasiskirstymo dėsnius.

2.2. Mikrokanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė

Statistinių vidurkių (2.10) arba (2.17) išraiškos nusako mechaninės kilmės dydžių statistinius atitikmenis. Tačiau tokie būdingi makroskopinės sistemos parametrai, kaip entropija ir termodinaminė temperatūra, neturi mechaninių atitikmenų, todėl neišreiškiami (2.10) arba (2.17) formulėmis. Minėtų dydžių statistinius atitikmenis surašysime remdamiesi atitikmens postulatu. Pirmiau aptarsime kvantinį modelį. Mikroskopinės būsenos tikimybės išraiškoje (2.9) tėra vienintelis parametras P , priklausantis nuo energijos atitikmens \bar{E} ir išorinio parametro ψ , kuris nėra atsitiktinis dydis, taigi, yra stebimasis dydis. Vadinasi P , kaip stebimųjų dydžių atitikmenų bei stebimųjų dydžių funkcija, gali būti susieta su tam tikrų dydžių atitikmenimis. Makroskopines sistemas apibūdinantys dydžiai yra arba adityvieji, arba intensyvieji, tuo tarpu P neturi nė vienos šių savybių. Iš tikrųjų, tarus, kad sistema sudaryta iš dviejų izoliuotų posistemų (dalių), kurių leistinų būsenų skaičiai atitinkamai yra P_1 ir P_2 bei atsizvelgę į tai, kad, pvz., esant pirmosios posistemės būsenai apibrėžtai, skirtingų sistemos būsenų yra tiek, kiek jų turi antroji posistemė, randame jog $P=P_1P_2$. Vadinasi

$$\ln P = \ln P_1 + \ln P_2,$$

todėl $\ln P$ yra adityvusis dydis ir gali būti susietas su adityviu stebimuoju dydžiu. Apskaičiuosime $\ln P$ diferencialą. Randame

$$d \ln P = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}} \right)_{\psi} d\bar{E} + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \psi} \right)_{\bar{E}} d\psi. \quad (2.19)$$

Jeigu sistema apibūdinama daugiau negu vienu išoriniu parametru, tai (2.19) dešinėsios pusės antrasis dėmuo būtų reiškiamas analogiškų dėmenų suma visais išoriniais parametrais. Iš (2.19) išreiškiame $d\bar{E}$:

$$d\bar{E} = \frac{d \ln P}{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}} \right)_{\psi}} - \frac{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \psi} \right)_{\bar{E}}}{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}} \right)_{\psi}} d\psi. \quad (2.20)$$

Pertvarkysime (2.20) dešinėsios pusės koeficientą, esantį prie $d\psi$. Pirmiau rasime keletą sąryšių, naudingų keičiant kintamuosius. Tarkime U ir V yra dviejų nepriklausomų kintamųjų x ir y funkcijos. Apibrėžiame determinantą

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(x, y)} = \frac{\left| \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial U}{\partial y} \end{pmatrix}_y \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial U}{\partial x} \end{pmatrix}_x \right|}{\left| \begin{pmatrix} \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial y} \end{pmatrix}_y \begin{pmatrix} \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial V}{\partial x} \end{pmatrix}_x \right|}. \quad (2.21)$$

Tarkime $V=y$, tada $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y = 0$ ir iš (2.21) randame dalinės išvestinės išraišką determinantu:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(U, y)}{\partial(x, y)}. \quad (2.22)$$

Kintamųjų pakeitimo taisyklę išreiškia lygybė

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}, \quad (2.23)$$

čia t ir s – nauji kintamieji. (2.23) lygybės teisingumą galima patikrinti šitaip: sudauginame (2.23) dešinėsios pusės determinantus, išreikštus pagal (2.21), ir pasinaudojame sudėtingos funkcijos diferencijavimo taisykle.

Taikydami (2.22), o po to ir (2.23), randame

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \psi}\right)_{\bar{E}} = \frac{\partial(\ln P, \bar{E})}{\partial(\psi, \bar{E})} = \frac{\partial(\ln P, \bar{E})}{\partial(\ln P, \psi)} \cdot \frac{\partial(\ln P, \psi)}{\partial(\psi, \bar{E})} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \psi}\right)_{\ln P} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}}\right)_{\psi}, \quad (2.24)$$

čia atsižvelgta į tai, kad sukeičiant vietomis U ir V arba x ir y , keičiasi determinanto (2.21) ženklas. Įrašę (2.24) išraišką į (2.20), turime

$$d\bar{E} = \frac{d \ln P}{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}}\right)_{\psi}} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \psi}\right)_{\ln P} d\psi. \quad (2.25)$$

Dabar pasinaudojame \bar{E} išraiška ir diferencijuojame parametru ψ :

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \psi}\right)_{\ln P} = \left(\frac{\partial}{\partial \psi} \sum_n E_n W_n\right)_{\ln P} = \sum_n \left(\left(\frac{\partial E_n}{\partial \psi}\right)_{\ln P} W_n + \frac{E_n}{P} \left(\frac{\partial}{\partial \psi} \delta_{E_n \bar{E}}\right)_{\ln P} \right), \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial \psi} \delta_{E_n \bar{E}} = \frac{\partial}{\partial E_n} \delta_{E_n \bar{E}} \cdot \frac{\partial E_n}{\partial \psi} + \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \delta_{E_n \bar{E}} \cdot \frac{\partial \bar{E}}{\partial \psi}. \quad (2.27)$$

Kronekerio deltas išvestinėms apskaičiuoti panaudosime jos įvaizdį:

$$\delta_{E_n \bar{E}} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} e^{-\alpha(E_n - \bar{E})^2}. \quad (2.28)$$

Tuomet

$$\frac{\partial}{\partial E_n} \delta_{E_n \bar{E}} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \left(-2\alpha(E_n - \bar{E}) e^{-\alpha(E_n - \bar{E})^2} \right) = 0. \quad (2.29)$$

Toki patį rezultatą gautume diferencijuodami $\delta_{E_n \bar{E}}$ ir energijos vidurkiu. Taigi

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \psi} \right)_{\ln P} = \sum_n \left(\frac{\partial E_n}{\partial \psi} \right)_{\ln P} W_n. \quad (2.30)$$

Pagal kvantinės mechanikos rezultatus $\frac{\partial E_n}{\partial \psi}$ išreiškia jėgos, atliekančios darbą keičiant ψ , kvantmechaninį vidurkį, rašomą su priešingu ženklu. Mes darbą laikome teigiamuoju, jei dėl jo didėja sistemos energija, taigi jėgą apibrėžiame priešingu ženklu negu mechanikoje. Todėl

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial \psi} \right)_{\ln P} = \Psi_{nn}(\psi, \ln P), \quad (2.31)$$

čia Ψ_{nn} - minėtos jėgos kvantmechaninis vidurkis. Įrašę (2.31) į (2.30), turime

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \psi} \right)_{\ln P} = \bar{\Psi}(\psi, \ln P), \quad (2.32)$$

o pastarąjį rezultatą į (2.25), randame

$$\partial \bar{E} = \frac{d \ln P}{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}} \right)_{\psi}} + \delta \bar{A}, \quad (2.33)$$

čia

$$\delta \bar{A} = \bar{\Psi} d\psi \quad (2.34)$$

jėgos $\bar{\Psi}$ elementariojo darbo keičiant ψ statistinis vidurkis.

Pagrindinė termodinamikos lygybė, siejanti energijos diferencialą dE ir elementarųjį darbą δA , yra šitokia:

$$dE = TdS + \delta A, \quad (2.35)$$

čia T – termodinaminė temperatūra, S – entropija. Lygybė galioja pusiausvirai sistemai ir sieja eksperimentu kontroliuojamus, t.y., stebimuosius dydžius. Palyginę (2.33) su (2.35) ir remdamiesi atitikmens postulatu, galime teigti, kad

$$\frac{d \ln P}{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \bar{E}} \right)_{\psi}}.$$

yra stebimojo dydžio TdS (elementaraus šilumos kiekio) statistinis atitikmuo. Iš čia plaukia, kad entropijos statistinis atitikmuo

$$S_{st} = k \ln P \quad (2.36)$$

o termodinaminis temperatūros statistinis atitikmuo

$$T_{st} = \frac{1}{k \left(\frac{\partial \ln P}{\partial E} \right)_{\psi}} \quad (2.37)$$

Kadangi S_{st} turi turėti entropijos dimensiją JK^{-1} , o $\ln P$ yra nedimensinis dydis, tai (2.36) dešiniojoje pusėje parašytas pastovus daugiklis k , turintis entropijos dimensiją. Šis dydis statistinėje fizikoje neapskaičiuojamas. Jis nustatomas eksperimentu ir vadinamas Bolcmano konstanta. T_{st} išraiškoje dydis k atsiranda todėl, kad elementaraus šilumos kiekio statistinis atitikmuo, kuris dabar reiškiamas sandauga $T_{st}dS_{st}$, nepasikeistų. Panaudoję S_{st} ir T_{st} išraiškas, vietoj (2.33) turime

$$d\bar{E} = T_{st}dS_{st} + \bar{\delta A}. \quad (2.38)$$

Tai ir yra mikrokanoninių skirstinių aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė. Toliau dydžius S_{st} ir T_{st} žymėsime tiesiog S ir T . Tai neturėtų sudaryti painiavos, nes statistinės fizikos formulėse visada yra tik statistiniai entropijos ir termodinaminės temperatūros atitikmenys, o ne termodinaminės (stebimosios) vertės.

Tai, kad (2.38) lygybę, rastą statistinės pusiausvyros sistemai, laikome (2.35) lygybės, galiojančios termodinaminės pusiausvyros sistemai, atitikmeniu, reiškia jog statistinė pusiausvyra yra termodinaminės pusiausvyros atitikmuo. Šituo pagrįstas statistinės pusiausvyros sistemų mokslo pavadinimas statistine termodinamika.

Dabar aptarsime klasikinį artinį. Palyginę (2.18) ir (2.9) išraiškas matome, kad $\left(\partial \Gamma / \partial \bar{H} \right)_{\psi}$ yra kvantinio modelio dydžio P atitikmuo: abi tos funkcijos priklauso nuo energijos statistinio vidurkio ir išorinio parametro ψ bei abiejų funkcijų logaritmams būdinga adityvumo savybė. Apie $\ln P$ adityvumą jau kalbėta, o dabar įsitikinsime, kad $\ln \pi$ taip pat adityvus; čia

$$\pi(\bar{H}, \psi) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \bar{H}} \right)_{\psi}. \quad (2.39)$$

Tarkime, sistema sudaryta iš nesąveikaujančių dalių. Tuomet sistemos fazinis tūris lygus dalių fazinių tūrių sandaugai, $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \dots$. Vadinasi $\ln \Gamma$ –adityvusis dydis, t.y., proporcingas makroskopinės sistemos dalelių skaičiui. $\ln \pi$ išreiškiame šitaip:

$$\ln \pi = \ln \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi} = \ln \left(\Gamma \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi} \right) = \ln \Gamma + \ln \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial H} \right)_{\psi}. \quad (2.40)$$

Kadangi \bar{H} taip pat proporcingas sistemos dalelių skaičiui, tai (2.40) dešinėsios pusės antrojo dėmens logaritmo argumentas nuo dalelių skaičiaus nepriklauso. Vadinasi, makroskopinės sistemos atveju (2.40) dešinėsios pusės antrasis dėmuo yra mažas lyginant su pirmuoju, kuris proporcingas sistemos dalelių skaičiui. Iš čia plaukia, kad, kai sistema makroskopinė, $\ln \pi$ proporcingas sistemos dalelių skaičiui, t.y., adityvus, ir kad matematiniuose sąryšiuose $\ln \pi$ gali būti pakeistas dydžiu $\ln \Gamma$. Toliau sekdami kvantinio modelio atveju, apskaičiuojame $\ln \pi$ diferencialą ir iš jo išreiškiame $d\bar{H}$:

$$d\bar{H} = \frac{d \ln \pi}{\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \bar{H}} \right)_{\psi}} - \frac{\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \psi} \right)_{\bar{H}}}{\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \bar{H}} \right)_{\psi}} d\psi = \frac{d \ln \pi}{\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \bar{H}} \right)_{\psi}} + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \psi} \right)_{\ln \pi} d\psi. \quad (2.41)$$

Pagaliau \bar{H} išreiškę (1.10) pavidalo formule bei skirstinio funkcijai $\delta(H - \bar{H})$ panaudoję lygybę

$$\delta(H - \bar{H}) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\pi^{-1} \eta}{\eta^2 + (H - \bar{H})^2}, \quad (2.42)$$

rastume

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \psi} \right)_{\ln \pi} = \bar{\Psi}(\ln \pi, \psi). \quad (2.43)$$

Čia $\bar{\Psi}$ – mechaninės jėgos, atliekančios darbą keičiant ψ , statistinis vidurkis. Lygindami (2.41) ir (2.35) matome, kad klasikinio artinio entropijos statistinis atitikmuo reiškiamas lygybe

$$S = k \ln \pi, \quad (2.44)$$

o termodinaminės temperatūros - lygybe

$$T = \frac{1}{k \left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \bar{H}} \right)_{\psi}}, \quad (2.45)$$

kuriose, kaip jau nustatyta, vietoj $\ln \pi$ gali būti įrašytas $\ln \Gamma$. Čia k – kaip ir anksčiau – Bolcmano konstanta.

(2.36) ir (2.44) entropiją išreiškia energijos vidurkiu ir išoriniu parametru. Analogiškai (2.37) ir (2.45) sieja termodinaminę temperatūrą, vidutinę energiją bei

išorinį parametą ir yra pagrindiniai sąryšiai nustatant vidutinės energijos priklausą nuo T . Taip pat matome, jog apibūdinant izoliuotąją sistemą, pagrindiniai teorijoje apskaičiuojami dydžiai yra P arba Γ .

Nors kvantinio modelio ir klasikinio artinio entropijų išraiškas gana panašios, tačiau tarp jų yra principinis skirtumas. Mikroskopinių būsenų skaičius P – bedimensinis dydis, todėl (2.36) entropijos dimensija vienareikšmiai apibrėžiama konstanta k . Tuo tarpu klasikinio artinio dydžiai π ir Γ yra dimensiniai, o dėl to klasikinio artinio entropijos išraiška gana keista. Joje yra du skirtingų dimensijų dėmenys: vieno jų dimensija sutampa su k dimensija, o kitas pastovus ir lygus $k \ln[\pi]$. Nors pastarasis keistos dimensijos dėmuo išnyksta skaičiuojant entropijos išvestines, vis tik klasikinio artinio entropijos išraiška yra ydinga. Taigi darytina išvada, jog entropijos prigimtis kvantinė.

Izoliuotos sistemos energija yra griežtai pastovi, todėl kyla klausimas, kokia energijos statistinio vidurkio diferencialo, o tuo pačiu ir pagrindinės statistinės termodinamikos lygybės prasmė? Atsakymas tik toks: pagrindine statistinės termodinamikos lygybe palyginamos izoliuotos sistemos (o ne sistema!), kurių energijos skiriasi nykstamai mažai. Gretinant šių sistemų savybes nustatomas joms visoms vienodas parametras – termodinaminė temperatūra (jos statistinis atitikmuo) – dydis, išreiškiantis kiek turi pakisti neatliekant darbo izoliuotų sistemų energija, kai pereinant nuo vienos sistemos prie kitos, entropija pakinta vienetiniu dydžiu.

2.3. Kanoninis skirstinys

Nagrinėsime uždara, bet su aplinka energija besimainančią, sistemą. Aišku, kad energijos mainus sukelia sistemos ir aplinkos dalelių sąveika. Aplinką be apribojimų galime laikyti tokia didele, kad ji kartu su tiriamąja sistema sudarytų izoliuotąją sistemą. Kadangi mus domina statistinės pusiausvyros tiriamoji sistema, tai ją aprašysime kaip pusiausvyros izoliuotosios sistemos mažą dalį.

Tiriamosios sistemos (toliau sistemos) mikroskopinę būseną apibrėžiančių kvantinių skaičių rinkinį žymėsime raide s , o aplinkos atitinkamą rinkinį – raide t . Tuomet izoliuotosios sistemos mikroskopinės būsenos, kai sistema būsenos s , o aplinka būsenos t , kvantinių skaičių rinkinį n sudarys rinkiniai s ir t . Matėme, jog izoliuotosios sistemos mikroskopinės būsenos n tikimybė

$$W_n = \frac{\delta_{E_n, E_0}}{P(E_0, \psi)},$$

kurios išraiškoje dabar

$$E_n = E_s + E_t + E_{st}, \quad (2.46)$$

čia E_s , E_t , E_{st} – atitinkamai sistemos, aplinkos ir sistemos bei aplinkos sąveikos energijos (pastaroji priklauso nuo abiejų dalių kvantinių skaičių). Išorinės sąlygos apibrėžiamos ne nurodant aplinkos mikroskopinę būseną (to ir padaryti nebūtų įmanoma), o išorinių būsenos parametrų vertėmis, todėl formuluojuame šitoki uždavinį: kokia sistemos apibrėžtos mikroskopinės būsenos tikimybė, kai aplinkos būseną bet kokia? Pažymėję ieškomąją tikimybę W_s ir taikydami tik tikimybių sumavimo taisyklę, turime

$$W_s = \sum_t W_n = \sum_t \frac{\delta_{E_s + E_t + E_{st}, E_0}}{P(E_0, \psi)}. \quad (2.47)$$

(2.47) išraiška visiškai tiksli, tačiau dėl ten esančio sąveikos dėmens E_{st} , susumuoti rinkiniu t ir nustatyti W_s priklausa nuo E_s (ką turėtume padaryti pagal nepilnutinio aprašymo postulata) neįmanoma. Todėl aptarsime sistemos ir aplinkos sąveikos energijos vaidmenį visos izoliuotos sistemos energijoje. Pirmiau tarkime, kad dalelių sąveikos jėgos artisiekės (pvz., elektriškai neutralių atomų arba molekulių sąveikos jėgos). Tuomet E_{st} lems sąveika tik tų sistemos ir aplinkos dalelių, kurios yra arti sistemą ir aplinką skiriančio paviršiaus. Kadangi sistema makroskopinė, tai arti minėto paviršiaus esančių dalelių skaičius yra žymiai mažesnis, negu visos sistemos dalelių skaičius. E_s lemia visų sistemos dalelių kinetinę ir tarpusavio sąveikos potencinę energiją, todėl galime rašyti

$$|E_s| \gg |E_{st}|. \quad (2.48)$$

Aplinka daug didesnė už sistemą, todėl jos energija juo labiau didesnė už E_{st} . Remdamiesi čia gautais vertinimais, izoliuotosios sistemos energijos išraiškoje dėmenį E_{st} praleisime, rašydami, kad

$$E_0 = E_s + E_t. \quad (2.49)$$

Tačiau (2.49) išraiška nereiškia, jog E_{st} lygus nuliui. Mat, jei taip būtų, tai dėl to, kad E_s ir E_t priklauso nuo skirtingų nepriklausomų kintamųjų, o jų suma pastovi, išplauktų, kad ir E_s bei E_t yra pastovūs, t.y., kad sistema bei aplinka yra izoliuotosios, kaip ir turėtų šiomis sąlygomis būti. (2.49) reiškia, jog E_s (kaip ir E_t) nėra vienareikšmis dydis, o dydis, kurio neapibrėžtumo intervalas sutampa su E_{st} .

Sudėtingiau vertinti E_{st} , kai dalelių sąveikos jėgos toliasiekės (pvz., Kulono, gravitacinės). Šiuo atveju praktiškai visos sistemos dalelės sąveikauja su aplinkos dalelėmis. Galima įrodyti, kad, didėjant sistemos matmenims, E_{st} didėja sparčiau, negu E_s , todėl bet kokių matmenų sistemai negalioja (2.48). Tačiau iš teorinių vertinimų bei stebėjimų plaukia, kad žemiškųjų matmenų sistemoms (t.y., egzistuojančioms Žemės paviršiuje, turinčių matmenis, palyginamus su Žemės matmenimis) vis tik galioja (2.48), todėl galima pasinaudoti (2.49) išraiška.

Taigi, nepriklausomai nuo dalelių sąveikos pobūdžio, žemiškųjų matmenų sistemoms vietoj (2.47) galime rašyti šią sistemos mikroskopinės būsenos tikimybės išraišką:

$$W_s = \sum_t \frac{\delta_{E_t, E_0 - E_s}}{P(E_0, \psi)}. \quad (2.50)$$

Parašytoje išraiškoje nepaisyta mažų dydžių lyginant su E_s , todėl iš jos galima nustatyti tinkamą W_s priklausą nuo E_s , kuri, kaip jau minėjome, turi būti laikoma atsitiktiniu dydžiu, fliuktuojančiu dėl sistemos sąveikos su aplinka.

Dabar (2.50) rinkinyje t išskirsime kvantinį skaičių E_t , o likusiuosius pažymėję t' , turime

$$\sum_t \frac{\delta_{E_t, E_0 - E_s}}{P(E_0, \psi)} = \sum_{E_t} \sum_{t'} \frac{\delta_{E_t, E_0 - E_s}}{P(E_0, \psi)} = \sum_{E_t} P_t(E_t, \psi) \frac{\delta_{E_t, E_0 - E_s}}{P(E_0, \psi)}. \quad (2.51)$$

Čia $P_t(E_t, \psi)$ – aplinkos energijos vertės E_t išsigimimo laipsnis. Dešinioji (2.51) suma lengvai susumuojama ir ieškomą tikimybę išreiškiame lygybe

$$W_s(E_s) = \frac{P_t(E_0 - E_s, \psi)}{P(E_0, \psi)}. \quad (2.52)$$

Rasime išreikštą (2.52) priklausą nuo E_s . Izoliuotosios sistemos energija E_0 žymiai didesnė už E_s , todėl funkcijoje P_t energija E_s yra mažas dydis. E_s būdinga adityvumo savybė, kurios, kaip matėme anksčiau, neturi mikroskopinių būsenų skaičius P_t , todėl P_t skleisti E_s laipsnių eilute neparanku. Apibrėžiame adityvią funkciją

$$S_t(E_0 - E_s, \psi) = k \ln P_t(E_0 - E_s, \psi), \quad (2.53)$$

kurią ir išskleisime E_s laipsniais. Čia proporcingumo daugiklis k – pastovus, teoriškai neapskaičiuojamas, o eksperimentiškai nustatomas dydis (Bolcmano konstanta).

Išskleidę S_t , turime

$$\begin{aligned}
S_t(E_0 - E_s, \psi) &= S_t(E_0, \psi) - E_s \frac{\partial S_t(E_0, \psi)}{\partial E_0} + \frac{E_s^2}{2} \frac{\partial^2 S_t(E_0, \psi)}{\partial E_0^2} - \dots = \\
&= S_t(E_0, \psi) \left[1 - E_s \frac{1}{S_t(E_0, \psi)} \frac{\partial S_t(E_0, \psi)}{\partial E_0} + \dots \right].
\end{aligned} \tag{2.54}$$

Įvertinsime (2.54) skleidinio dėmenis. Kadangi E_s , E_0 ir S_t – adityvieji dydžiai, tai, tarę, kad sistema ir aplinka iš tos pačios rūšies dalelių, galime apibrėžti vidutinę vienai dalelei tenkančią energiją (ją žymėsime ε) ir vidutinę vienai dalelei tenkančią funkcijos S_t vertę (ją žymėsime e) ir minėtus dydžius įvertinti lygybėmis

$$E_s = \varepsilon N_s, \quad E_0 = \varepsilon N_0, \quad S_t = e N_t, \tag{2.55}$$

čia N_s – sistemos, N_0 – izoliuotosios sistemos, N_t – aplinkos dalelių skaičiai. Pasinaudoję (2.55), turime šitokią (2.54) įvertį:

$$S_t(E_0 - E_s, \psi) = S_t(E_0, \psi) \left[1 - \frac{N_s}{N_0} \frac{\partial \ln e}{\partial \ln \varepsilon} + \dots \right] \tag{2.56}$$

Čia $\partial \ln e / \partial \ln \varepsilon$ – tam tikra bedimensinė viendalelė charakteristika, išreikšta dvigubo logaritmo mastelyje, todėl pastovi ir negalinti ženkliai viršyti 1. Vadinasi (2.56) dešinėsios pusės antrasis dėmuo, lyginant su 1, yra mažas, nes proporcingas labai mažam dydžiui N_s / N_0 . (2.56) daugtaškio dėmenys proporcingi N_s / N_0 aukštesniems laipsniams, todėl dar labiau mažesni. Vadinasi, pirmos eilės mažų dydžių tikslumu, galime rašyti:

$$S_t(E_0 - E_s, \psi) = S_t(E_0, \psi) - E_s \frac{\partial S_t(E_0, \psi)}{\partial E_0} \tag{2.57}$$

Įrašę šį skleidinį į (2.53) ir iš jos išreiškę P_t , sistemos mikroskopinės būsenos tikimybę (2.52) išreiškiame lygybe

$$W_s(E_s) = A e^{-\frac{E_s}{\theta}}. \tag{2.58}$$

Čia pažymėti dydžiai

$$A = \frac{e^{\frac{S_t(E_0, \psi)}{k}}}{P(E_0, \psi)}, \quad \frac{1}{\theta} = \frac{1}{k} \frac{\partial S_t(E_0, \psi)}{\partial E_0} \tag{2.59}$$

nepriklauso nuo sistemos būsenos. (2.58) daugiklį A nustatome iš normavimo sąlygos:

$$\sum_s W_s = A \sum_s e^{-\frac{E_s}{\theta}} = 1. \tag{2.60}$$

Pažymėję

$$Z(\theta, \psi) = \sum_s e^{-\frac{E_s}{\theta}}, \quad (2.61)$$

(2.58) perrašome šitaip:

$$W_s(E_s) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_s}{\theta}}, \quad (2.62)$$

o apibrėžę funkciją

$$F(\theta, \psi) = -\theta \ln Z \quad (2.63)$$

ir šitaip

$$W_s(E_s) = e^{-\frac{F - E_s}{\theta}}. \quad (2.64)$$

(2.62) arba (2.64) išreiškia kanoninį (pagrindinį) skirstinį – su aplinka sąveikaujančios uždaros sistemos mikroskopinių būsenų pasiskirstymo dėsnį.

Aplinkos savybes aptarsime vėliau, čia pastebėdami, kad skirstinio parametro θ vertę lemia aplinkos būseną. (2.61) lygybe apibrėžta funkcija Z priklauso nuo sistemos savybių (jos energinio spektro) ir vadinama kanoninio skirstinio statistine suma – trumpiau statistine suma.

Statistinė suma yra apskaičiuojamasis dydis, todėl išnagrinėsime kelis sumavimo būsenomis pavyzdžius. Tarsime, kad sistema sudaryta iš nesąveikaujančių dalelių. Taikydami 2 uždavinio rezultatus, galime rašyti

$$Z = a^N, \quad (2.65)$$

čia N – dalelių skaičius, a – vienos dalelės statistinė suma, kuri taip pat reiškia (2.61) formule

$$a = \sum_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{\theta}}; \quad (2.66)$$

čia ε_s – s būsenos dalelės energija.

Tarkime, dalelė juda sferiškai simetriškoje osciliatorinėje potencinėje duobėje

$$U(\vec{r}) = \frac{\mu\omega^2}{2} r^2, \quad (2.67)$$

čia μ – dalelės masė, ω – duobės parametras ((2.67) potencialas naudojamas atomo branduolio teorijoje). Čia mes nespėsime kvantinės mechanikos uždavinio, o pasinaudosime žinomu rezultatu, jog dalelės energija

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{nl} = \hbar\omega(2n + l + \frac{3}{2}), \quad (2.68)$$

kurios išraiškoje $n=0,1,\dots$ – radialusis kvantinis skaičius, $l=0,1,\dots$ – orbitinis kvantinis skaičius. Dalelės būseną nusako kvantinių skaičių n, l, m rinkinys; m – orbitinio momento dedamosios kvantinis skaičius, įgyjantis vertes $m=-l, -l+1, \dots, l$. Todėl

$$a = \sum_{n,l,m} e^{-\frac{\varepsilon_{nl}}{\theta}} = \sum_{n,l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}(2n+l+\frac{3}{2})}. \quad (2.69)$$

Išreiškę (2.69) sumų sandaugomis, pažymėję $q = e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}$, bei pasinaudoję lygybėmis

$$\sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q}, \quad \sum_{k=0}^{\infty} kq^k = q \frac{d}{dq} \sum_{k=0}^{\infty} q^k, \quad (2.70)$$

randame

$$a = \frac{q^{\frac{3}{2}}}{(1-q)^3}. \quad (2.71)$$

Kitas pavyzdys – dalelė – tamprusis rotorius. Iš kvantinės mechanikos žinome, jog rotoriaus Hamiltono operatorius

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (2.72)$$

čia I – rotatoriaus inercijos momentas, \hat{L} – judesio kiekio momento operatorius.

Matome, kad \hat{H} ir \hat{L}^2 skiria tik pastovus daugiklis $\frac{1}{2I}$, todėl \hat{H} ir \hat{L}^2 tikrinės funkcijos bendros, o tikrinės vertės skiriasi minėtu daugikliu. \hat{L}^2 tikrinės vertės lygios $\hbar^2 l(l+1)$, o rotatoriaus būseną nusakoma kvantiniais skaičiais l ir m . Taigi rotatoriaus

$$\varepsilon_s = \varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad (2.73)$$

o statistinė suma

$$a = \sum_{l,m} e^{-\frac{\varepsilon_l}{\theta}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\theta}}. \quad (2.74)$$

Pastaroji suma bendruoju atveju gali būti susumuota tik skaitmeniškai.

2.4. Kanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė

Šiame skirsnyje rasime (2.35) lygybės statistinį atitikmenį ir išaiškinsime skirstinio parametrų θ ir $F(\theta, \psi)$ prasmę. Tuo tikslu (2.64) normavimo sąlyga

$$\sum_s e^{\frac{F-E_s}{\theta}} = 1 \quad (2.75)$$

diferencijuojame parametrais ψ ir θ . Apskaičiavę dalinę išvestinę išoriniu parametru bei pasinaudoję (2.31) lygybe, turime

$$\sum_s W_s \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \psi} \right)_\theta - \Psi_{ss}(\psi)}{\theta} = 0. \quad (2.76)$$

Laikome, kad $\theta \neq 0$ (vėliau matysime, kad tokia prielaida pagrįsta), (2.76) abi puses padauginame iš θ ir, pasinaudoję tikimybės normavimo sąlyga bei statistinio vidurkio išraiškos formule, randame

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \psi} \right)_\theta = \bar{\Psi}(\theta, \psi), \quad (2.77)$$

čia $\bar{\Psi}$ - jėgos, atliekančios darbą keičiant išorinį parametru ψ , statistinis vidurkis.

Dabar apskaičiuojame dalinę išvestinę parametru θ . Atsižvelgę į tai, kad E_s nuo θ nepriklauso, turime

$$\sum_s W_s \left(\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_\psi}{\theta} - \frac{F - E_s}{\theta^2} \right) = 0. \quad (2.78)$$

Padauginę (2.78) abi puses iš θ^2 , randame

$$\bar{E} = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_\psi. \quad (2.79)$$

Apskaičiavę (2.79) abiejų pusių diferencialus bei pasinaudoję (2.77) lygybe, gauname

$$\begin{aligned} d\bar{E} &= \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_\psi d\theta + \left(\frac{\partial F}{\partial \psi} \right)_\theta d\psi - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_\psi d\theta - \theta d \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_\psi = \\ &= \theta d \left(- \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_\psi \right) + \bar{\Psi} d\psi. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Palyginę (2.80) su (2.35) ir jau žinodami, kad $\bar{\Psi}d\psi$ yra elementariojo darbo statistinis atitikmuo, darome išvadą, jog (2.80) dešinėsios pusės pirmasis dėmuo yra termodinaminės temperatūros ir entropijos diferencialo sandaugos atitikmuo. (2.64) formulėje matyti, kad θ turi energijos dimensiją, todėl sistemos termodinaminės temperatūros statistinį atitikmenį T išreiškiame lygybe

$$kT = \theta, \quad (2.81)$$

čia k – JK^{-1} dimensijos daugiklis, nustatomas stebėjimais (Bolcmano konstanta). Tuomet entropijos statistinį atitikmenį reiškiamo lygybe

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\psi}. \quad (2.82)$$

Taigi (2.80) yra kanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė. (2.81) lygybėje matyti, kad sistemos termodinaminės temperatūros statistinio atitikmens vertę lemia ne sistemos, o aplinkos būseną. Antra vertus, ši lygybė sulygina skirtingų sistemų – sistemos ir aplinkos – dydžius. Aišku, kad šie dydžiai turi būti vienodų dimensijų. Tad, apibrėžę dydį $T_a = \theta / k$, turintį K dimensiją, jį galime vadinti aplinkos termodinamine temperatūra. Tuomet vietoj (2.81) turėtume lygybę

$$T = T_a,$$

kuri termodinamikos prasme reikštų sistemos ir aplinkos šilumos mainų pusiausvyrą, kaip ir turėtų būti statistinės pusiausvyros sąlygomis.

Pagrindinius kanoninio skirstinio sąryšius dabar galime užrašyti šitaip:

$$W_s = e^{\frac{F-E_s}{kT}}, \quad (2.83)$$

$$F = -kT \ln Z, \quad (2.84)$$

$$Z = \sum_s e^{\frac{E_s}{kT}}, \quad (2.85)$$

bei jėgos ir energijos statistinius vidurkius šitaip:

$$\bar{\Psi} = \left(\frac{\partial F}{\partial \psi} \right)_T \quad (2.86)$$

$$\bar{E} = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\psi} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{\psi}. \quad (2.87)$$

Pastarosios penkios lygybės kartu su (2.82) entropijos išraiška yra pagrindinės formulės, naudojamos išvedant būsenos lygtis, t.y., nustatant būsenos parametrų sąryšius. (2.87) dar vadinama Helmholco formule. Šiose

formulėse termodinaminė temperatūra T , kurios vertę, matėme, lemia aplinkos būseną, yra sistemos ir aplinkos energijos mainus apibūdinantis dydis. Aplinkos termodinaminė temperatūra T_a yra pastovi (nepriklauso nuo sistemos mikroskopinės būsenos). Didelė, pastovios temperatūros sistema vadinama termostatu. Todėl dabar galime suformuluoti šitokią teiginį: kanoninis skirstinys – tai termostate esančios sistemos mikroskopinių būsenų pasiskirstymo dėsnis. Pagal šį dėsnį (žiūr. (2.83)), kitaip negu izoliuotajai sistemai, leistinų būsenų energija gali būti įvairi.

(2.84) lygybe išreikšta funkcija $F = F(T, \psi)$ vadinama laisvąja energija, arba Helmholtco energija (tiksliau – yra šių energijų statistinis atitikmuo). Pasinaudoję (2.82) lygybe, (2.87) perrašome šitaip:

$$F = \bar{E} - TS, \quad (2.88)$$

o tarus, kad ψ yra sistemos tūris V , slėgį p pagal (2.86) išreiškiame lygybe

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2.89)$$

Čia slėgio, kaip termodinaminės jėgos, ženklas nustatomas remiantis tuo, jog slėgio jėgų elementarusis darbas reiškiamas lygybe $\delta A = -p dV$, t.y., šis darbas laikomas teigiamuoju, jei jį atliekant didėja sistemos energija.

2.5. Kanoninio skirstinio klasikinis artinys

Tikimybė, kad sistemos mikroskopinės būsenos vaizduojamos fazinės erdvės tūrio elemento $d\Gamma_s$ taškais, kai aplinkos būseną bet kokia, išreiškiama šitaip:

$$dW_s = d\Gamma_s \int \frac{\delta(H - H_0)}{\Pi(H_0, \psi)} d\Gamma_t, \quad (2.90)$$

čia H – izoliuotosios sistemos Hamiltono funkcija, kurią išreiškiame, nepaisydami sistemos ir aplinkos sąveikos energijos, $H = H_s + H_t$ (čia, kaip ir 2.3 skirsnyje, indeksu s žymimi sistemos, o indeksu t – aplinkos dydžiai). Pažymėję

$$\Pi_t(H_t, \psi) = \left(\frac{\partial \Gamma_t}{\partial H_t} \right)_\psi \quad (2.91)$$

ir suintegruvę (2.90), randame

$$dW_s = \frac{\Pi_t(H_0 - H_s, \psi)}{\pi(H_0, \psi)} d\Gamma_s. \quad (2.92)$$

Tikimybės tankis

$$\rho_s(H_s) = \frac{\Pi_t(H_0 - H_s, \psi)}{\pi(H_0, \psi)}. \quad (2.93)$$

Pažymėję $S_t(H_0 - H_s, \psi) = k \ln \Pi_t(H_0 - H_s, \psi)$ ir S_t išskleidę H_s laipsnių eilute bei pakartoję 2.3 skirsnio vertinimus, vietoj (2.93) randame

$$\rho_s(H_s) = A e^{\frac{H_s}{\theta}}. \quad (2.94)$$

Daugiklį A nustatome iš ρ_s normavimo sąlygos ir turime šitokią ρ_s išraišką:

$$\rho_s(H_s) = \frac{e^{\frac{H_s}{\theta}}}{Z(\theta, \psi)}. \quad (2.95)$$

Čia

$$Z(\theta, \psi) = \int e^{\frac{H_s}{\theta}} d\Gamma_s \quad (2.96)$$

vadinamas kanoninio skirstinio statistiniu integralu – trumpiau statistiniu integralu.

Pagaliau apibrėžę funkciją

$$F(\theta, \psi) = -\theta \ln Z(\theta, \psi), \quad (2.97)$$

(2.95) perrašome šitaip:

$$\rho_s(H_s) = e^{\frac{F - H_s}{\theta}}. \quad (2.98)$$

(2.95) arba (2.98) išreiškia kanoninio skirstinio klasikinį artinį.

Pagrindinę statistinės termodinamikos lygybę išvedame remdamiesi sąryšiais, kurie, kaip ir 2.4 skirsnyje, randami diferencijuojant tikimybės normavimo sąlygą

$$\int e^{\frac{F - H_s}{\theta}} d\Gamma_s = 1. \quad (2.99)$$

Ir klasikiniu artiniu lieka galioti (2.81), (2.82), (2.86), (2.87), (2.88), (2.89) pavidalo formulės, tik jose vietoj \bar{E} rašomas \bar{H} , o F , suprantama, reiškia (2.97), (2.96) formulėmis. Čia, kaip ir mikrokanoninio skirstinio atveju, klasikinis artinys turi ydų. Mat statistinis integralas (2.96) yra dimensiją turintis dydis, todėl laisvosios energijos (2.97) dimensija gana keista. Tačiau šie dimensiniai nesklandumai nesireiškia laisvosios energijos išvestinėse: jėgos, energijos statistiniai vidurkiai randami tinkamų dimensijų.

Kanoninio skirstinio klasikinį artinį taip pat paskelbė Dž.Gibbsas. Todėl kanoninis skirstinys (ne tik klasikinio artinio) dar vadinamas Gibso kanoniniu skirstiniu.

2.6. Vienodo pasiskirstymo dėsnis

Taikysime kanoninio skirstinio klasikinį artinį ir išnagrinėsime statistinį vidurkį

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{\frac{F-H}{kT}} d\Gamma. \quad (2.100)$$

Čia H – sistemos Hamiltono funkcija; x_s – s laisvės laipsnio apibendrintoji koordinatė, arba apibendrintasis judesio kiekis. Pointegralinę (2.100) funkciją perrašome šitaip:

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{\frac{F-H}{kT}} = -kT x_i \frac{\partial}{\partial x_j} e^{\frac{F-H}{kT}},$$

ir kintamuoju x_j suintegruojame dalimis. Randame

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = -kT \int x_i e^{\frac{F-H}{kT}} \Big|_{x_{j\min}}^{x_{j\max}} d\Gamma' + kT \int e^{\frac{F-H}{kT}} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} d\Gamma, \quad (2.101)$$

čia $d\Gamma = d\Gamma' dx_j$. Kadangi $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$ ir galioja (2.99) normavimo sąlyga, tai

nagrinėjamas vidurkis

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = kT \delta_{ij} - kT \int x_i e^{\frac{F-H}{kT}} \Big|_{x_{j\min}}^{x_{j\max}} d\Gamma'. \quad (2.102)$$

Tarkime, kad x_j – judesio kiekis, $x_j = p_j$. Tuomet $x_{j\min} = -\infty$, $x_{j\max} = \infty$ ir šiuose ribiniuose taškuose $H = \infty$ (kinetinė energija ągyja be galo didelę vertę). Šiuo atveju (2.102) pointegralinė funkcija lygi nuliui ir

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial p_j}} = kT \delta_{ij}. \quad (2.103)$$

Prisiminę (2.103) daugiklio δ_{ij} kilmę, matome, kad nagrinėjamas vidurkis nelygus nuliui tik tada, kai x_i sutampa su p_j . Taigi

$$\overline{p_j \frac{\partial H}{\partial p_j}} = kT. \quad (2.104)$$

Šioje lygybėje matome, jog (2.104) kairiosios pusės statistinis vidurkis nepriklauso nuo laisvės laipsnio – kiekvienam laisvės laipsniui tenka vienodai: kT . Kadangi H lygi kinetinės T ir potencinės U energijų sumai, o U nuo p_j nepriklauso, tai vietoj (2.104) galime rašyti

$$\overline{p_j \frac{\partial T}{\partial p_j}} = kT. \quad (2.105)$$

Prisiminsime vienalytės daugelio kintamųjų funkcijos $g(x_1, x_2, \dots, x_s)$ savybę

$$\sum_{i=1}^s x_i \frac{\partial g}{\partial x_i} = ng, \quad (2.106)$$

čia n – funkcijos g vienalytiškumo laipsnis. Kinetinė energija yra antrojo laipsnio vienalytė judesio kiekių funkcija.

$$\sum_{j=1}^f p_j \frac{\partial T}{\partial p_j} = 2T, \quad (2.107)$$

čia f – laisvės laipsnių skaičius. Matome, kad $\frac{1}{2} p_j \frac{\partial T}{\partial p_j}$ yra vieno laisvės laipsnio (laisvės laipsnio j) kinetinė energija.

Pasinaudoję (2.105) lygybe, randame

$$\overline{\frac{1}{2} p_j \frac{\partial T}{\partial p_j}} = \frac{kT}{2}, \quad (2.108)$$

t.y., vieno laisvės laipsnio kinetinės energijos statistinis vidurkis nepriklauso nuo laisvės laipsnio ir lygus $\frac{1}{2} kT$.

Pastarasis teiginys vadinamas vidutinės kinetinės energijos vienodo pasiskirstymo laisvės laipsniais teorema. Apskaičiavę (2.107) abiejų pusių statistinius vidurkius bei pasinaudoję (2.105) lygybe, randame sistemos kinetinės energijos statistinio vidurkio universalią išraišką laisvės laipsnių skaičiumi:

$$\overline{T} = \frac{1}{2} kTf. \quad (2.109)$$

Dabar tarkime, kad x_j – koordinatė q_j (laisvės laipsnio j apibendrintoji koordinatė). Koordinatės ribinėms vertėms bendruoju atveju $H \neq \infty$. Tačiau, jeigu sistemos dalelės juda griežtai ribotoje erdvės srityje (pvz., dujos arba skysčiai yra induose, kurių sienelės dalelių nepraleidžia), reiškia, kad tą erdvės dalį ribojančio paviršiaus (sistemą ribojančio paviršiaus) taškuose yra be galo aukštas potencinis barjeras. Tuomet ribinėms q_j vertėms $H = \infty$. Šiais ir kitais atvejais

(pvz., harmoniniam osciliatoriui), kai ribiniuose koordinačių taškuose $H = \infty$, (2.102) integralas išnyksta ir gauname

$$\overline{q_j \frac{\partial H}{\partial q_j}} = \overline{q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}} = kT. \quad (2.110)$$

Dydis $q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}$ vadinamas j laisvės laipsnio virialu (terminą 1870m. pasiūlė

Klauzijas). Taigi, vidutinis vieno laisvės laipsnio virialas nepriklauso nuo laisvės laipsnio ir lygus kT . Šis teiginys vadinamas vidutinio virialo vienodo pasiskirstymo laisvės laipsniais teorema. Vidutinės kinetinės energijos ir vidutinio virialo pasiskirstymo laisvės laipsniais teoremos išreiškia vienodo pasiskirstymo dėsnį.

Bendruoju atveju potencinė energija nėra vienalytė koordinačių funkcija. Tuomet, remiantis (2.110), negalima surasti \overline{U} išraiškos. Tačiau vidutinio virialo teorema svarbi analizuojant dalelių sąveikos jėgas, kai pastarosios nėra žinomos. Jeigu U yra vienalytė n laipsnio koordinačių funkcija, tai, pasinaudoję (2.106) ir (2.110), randame

$$\overline{U} = \frac{kT}{n} f \quad (2.111)$$

ir, atsižvelgę į (2.109), gauname šitokią sistemos mechaninės energijos statistinio vidurkio išraišką:

$$\overline{H} = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) kT f. \quad (2.112)$$

Matome, kad energijos statistinis vidurkis nepriklauso nuo išorinių parametrų ir yra tik termodinaminės temperatūros tiesinė funkcija. Šiluminė talpa, kai pastovus išorinis parametras,

$$C_\psi = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T} \right)_\psi = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) k f \quad (2.113)$$

yra pastovus dydis. Harmoninio osciliatoriaus $n = 2$, todėl vienmačio harmoninio osciliatoriaus

$$\overline{H} = kT. \quad (2.114)$$

Klasikiniu artiniu neegzistuoja mažiausia neskaidoma medžiagos dalelė, todėl laisvės laipsnių skaičius f priklauso nuo to, ką pasirinkime nebeskaidoma dalele. Vadinasi, neribotai skaidydami medžiagą į vis mažesnes dalis, galime pasiekti ir $f = \infty$. Tai dar viena klasikinio artinio yda, kuri, matysime, nesireiškia

kvantinio modelio atveju. Todėl pagrindinėse šio skirsnio formulėse (2.109), (2.111) – (2.113) svarbiausia yra priklausa ne nuo f , o nuo termodinaminės temperatūros.

2.7. Maksvelio skirstinys

Čia vėl remiamės kanoninio skirstinio klasikiniu artiniu ir formuluojuame šitoki uždavinį: kokia tikimybė, kad sistemos dalelių judesio kiekiai yra iš elementarių intervalų $\vec{p}_1, \vec{p}_1 + d\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{p}_N + d\vec{p}_N$, kai visų dalelių koordinatės $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ – bet kokios (N – sistemos dalelių skaičius)?

Pastebėsime, kad klasikiniu artiniu dalelių vidinė sandara nenagrinėjama – dalelės laikomos materialiais taškais. Jeigu dalelės matmenys reikšmingi ir jos negalime laikyti materialiu tašku, tai čia ir toliau \vec{r} ir \vec{p} reikš dalelės masės centro radiusą vektorių ir masės centro judesio kiekį.

Pagal kanoninį skirstinį $\rho(H)d\Gamma$ ($d\Gamma = d^3r_1 d^3p_1 \dots d^3r_N d^3p_N$) išreiškia tikimybę, jog dalelių koordinatės ir judesio kiekiai yra iš elementarių intervalų, apibrėžiančių $d\Gamma$. Todėl ieškomąją tikimybę $dW(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ surandame taikydami sumavimo taisyklę tikimybei $\rho(H)d\Gamma$, t.y., pastarąją integruodami visų dalelių koordinatėmis:

$$dW(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = d^3p_1 \dots d^3p_N \int \rho(H) d^3r_1 \dots d^3r_N. \quad (2.115)$$

Kadangi $H = T + U$, tai

$$\rho(H) = e^{\frac{F-T(p)}{kT}} e^{\frac{U(r)}{kT}}$$

ir (2.115) integralas koordinatėmis atsiskiria, todėl formaliai gali būti suintegruotas nepriklausomai nuo U pavidalo. Pažymėję

$$A(T, \psi) = \int e^{\frac{U}{kT}} d^3r_1 \dots d^3r_N,$$

(2.115) perrašome šitaip:

$$dW(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = C e^{\frac{T(p)}{kT}} d^3p_1 \dots d^3p_N, \quad (2.116)$$

čia

$$C = A e^{\frac{F}{kT}}$$

nepriklauso nuo judesio kiekių. Toliau formuluoju šitokią užduotį: kokia tikimybė, kad vienos kurios nors dalelės, tarkime pirmosios, judesio kiekis iš intervalo $\vec{p}_1, \vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, kai kitų dalelių judesio kiekiai bet kokie ir visų dalelių koordinatės bet kokios? Šią tikimybę surandame tikimybei (2.116) taikydami sumavimo taisyklę, t.y., (2.116) integruodami judesio kiekiais $\vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$. Kadangi kinetinė energija

$$T(p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i},$$

(m_i – i dalelės masė), tai, integruojant (2.116), integralai skirtingais judesio kiekiais atsiskiria ir ieškoma tikimybę išreiškiame šitaip:

$$dW(\vec{p}_1) = B e^{-\frac{p_1^2}{2m_1 kT}} d^3 p_1, \quad (2.117)$$

čia

$$B = C \int e^{-\frac{T(p)}{kT}} d^3 p_2 \dots d^3 p_N,$$

$$T'(p) = \sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m_i}.$$

(2.117) konstantą B paprasčiausia nustatyti ne pagal jos pateiktą išraišką, o iš (2.117) tikimybės normavimo sąlygos

$$\int B e^{-\frac{p_1^2}{2m_1 kT}} d^3 p_1 = 1. \quad (2.118)$$

Apskaičiuosime (2.118) integralą. Turime

$$I = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d^3 p = \int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3.$$

Dimensinis integravimo kintamasis visada keistinas bedimensiniu. Šiuo atveju bedimensinis

$$\eta = \frac{p_x}{\sqrt{2mkT}}.$$

Tuomet

$$I = ((2mkT)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta)^3 = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}.$$

Normuota (2.117) tikimybė

$$dW(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d^3 p. \quad (2.119)$$

Čia praleistas dalelės numerio indeksas, nes (2.119) galioja bet kuriai sistemos dalelei, kurios masė m . (2.119) išreiškia Maksvelio skirstinį – bet kaip sąveikaujančių dalelių sistemos vienos bet kurios dalelės judesio kiekio pasiskirstymo dėsnį. Kadangi šis skirstinys galioja bet kaip sąveikaujančioms dalelėms, tai jis yra universalus klasikinio artinio skirstinys. (2.119), perrašytą dalelės greičiui $\vec{v} = \vec{p}/m$, 1860 m. sudarė D. Britanijos fizikas Dž. K. Maksvelis.

2.8. Bolcmano skirstinys

Nagrinėsime kanoninio skirstinio klasikiniu artiniu aprašomą nesąveikaujančių dalelių, esančių išoriniame lauke, sistemą. Formuluojuame šitokią uždavinį: kokia tikimybė, kad vienos kurios nors sistemos dalelės – tarkime pirmosios – koordinatės ir judesio kiekis yra iš intervalų $\vec{r}_1, \vec{r}_1 + d\vec{r}_1; \vec{p}_1, \vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, kai visų kitų dalelių koordinatės ir judesio kiekiai bet kokie? Ieškomą tikimybę, taikydami tikimybės sumavimo taisyklę, išreiškiame šitaip:

$$dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = d^3r_1 d^3p_1 \int \rho(H) d^3r_2 d^3p_2 \dots d^3r_N d^3p_N. \quad (2.120)$$

Kadangi dalelės nesąveikauja, tai

$$H = \sum_{i=1}^N H_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i),$$

čia H_i – i -tosios dalelės Hamiltono funkcija (energija). Šiomis sąlygomis iš (2.120) integralo išsikelia daugiklis, priklausantis nuo H_1 , o po integralu likusi funkcija nepriklauso nuo \vec{r}_1 ir \vec{p}_1 ir gali būti suintegruota. Taigi vietoj (2.120) galime rašyti:

$$dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = A e^{\frac{H_1}{kT}} d^3r_1 d^3p_1. \quad (2.121)$$

Čia esantį daugiklį A nustatome iš (2.121) normavimo sąlygos. Turėdami dėmesyje tai, kad

$$H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{p_1^2}{2m_1} + U(\vec{r}_1), \quad (2.122)$$

($U(\vec{r}_1)$ – dalelės, esančios taške \vec{r}_1 , potencinė energija), normuotą (2.121) tikimybę išreiškiame šitaip:

$$dW(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U(\vec{r})}{kT}}}{(2\pi mkT)^{3/2} \int e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} d^3r} d^3r d^3p. \quad (2.123)$$

Rastoji lygybė galioja bet kuriai sistemos dalelei, kurios masė m ir kurios potencinė energija $U(\vec{r})$, todėl dalelės numerio indeksas, buvęs (2.121) išraiškoje, praleistas. (2.123) išreiškia Maksvelio ir Bolcmano skirstinį – nesąveikaujančių dalelių, judančių pagal klasikinės mechanikos principus, koordinatinių ir judesio kiekių pasiskirstymo dėsnį.

Dabar suformuluosime šitokią užduotį: kokia tikimybė, kad nesąveikaujančių dalelių sistemos vienos bet kurios dalelės koordinatės iš intervalo $\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}$, kai kitų dalelių koordinatės bet kokios ir visų dalelių judesio kiekiai bet kokie? Ieškomą tikimybę randame suintegruvę (2.123) judesio kiekiu:

$$dW(\vec{r}) = \frac{e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}}}{\int e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} d^3r} d^3r. \quad (2.124)$$

Pastaroji lygybė išreiškia Bolcmano skirstinį – nesąveikaujančių dalelių sistemos bet kurios dalelės koordinatinių pasiskirstymo dėsnį. Pagrindinis (2.124) taikymas – išoriniame lauke esančios sistemos dalelių tankio apskaičiavimas. Tarkime, sistema iš vienodų dalelių. Tada dalelių, kurių koordinatės iš intervalo $\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}$, skaičius

$$dN(\vec{r}) = NdW(\vec{r}). \quad (2.125)$$

Dalelių tankis $n(\vec{r})$ – tai vienetinio tūrio sistemos dalies dalelių skaičius. Jį randame $dN(\vec{r})$ padalinę iš tūrio elemento d^3r :

$$n(\vec{r}) = \frac{Ne^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}}}{\int e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} d^3r}. \quad (2.126)$$

(2.126) galime užrašyti ir šitaip:

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}}, \quad (2.127)$$

čia n_0 – dalelių tankis erdvės taške, kuriame $U(\vec{r}) = 0$. (2.127) formulę 1868 m. sudarė Austrijos fizikas L. Bolcmanas.

Dalelės, kuri yra Žemės traukos lauke arti Žemės paviršiaus, $U(\vec{r}) = mgz$; čia g – laisvojo kritimo pagreitis, koordinatė z skaičiuojama nuo Žemės paviršiaus vertikale. Tuomet arti Žemės paviršiaus dalelių tankis

$$n(z) = n_0 e^{\frac{mgz}{kT}}, \quad (2.128)$$

n_0 – tankis Žemės paviršiuje. Toli nuo Žemės paviršiaus (2.128) negalioja. Bet kokiame nuotolyje nuo Žemės paviršiaus

$$U(\vec{r}) = -\frac{A}{r}, \quad (2.129)$$

čia $A > 0$ – pastovus dydis. Beje, (2.129) pavidalo yra ir Kulono traukos lauko potencinė energija. (2.129) potencinės energijos atveju n_0 (2.127) išraiškoje būtų dalelių tankis nuo traukos centro be galo nutolusiame taške. Pagal (2.126)

$$n_0 = N \left(\int e^{\frac{U(\vec{r})}{kT}} d^3r \right)^{-1}.$$

Irašę čia (2.129) ir suintegravę kampais, randame

$$n_0 = \frac{N}{4\pi} \left(\int_R^\infty e^{\frac{A}{kTr}} r^2 dr \right)^{-1}, \quad (2.130)$$

čia R – Žemės radiusas. (2.130) integralas diverguoja viršutiniame rėžyje, todėl $n_0 = 0$. Vadinasi ir $n(\vec{r}) = 0$ visuose taškuose. Gautąjį rezultatą reikėtų suprasti šitaip: tarus, kad (2.129) pavidalo išoriniame lauke esanti nesąveikaujančių dalelių sistema yra statistinės pusiausvyros, plaukia, jog toje sistemoje dalelių nėra. Antra vertus, jei pasirodytų, kad (2.129) lauke esančioje neribotų matmenų sistemoje dalelių yra, išeitų, jog toji sistema nėra statistinės pusiausvyros.

2.9. Idealiųjų dujų laisvoji energija ir entropija

Nagrinėsime termostate esančią sistemą, sudarytą iš nesąveikaujančių bei pagal klasikinės mechanikos dėsnius judančių dalelių, laikomų materialiais taškais. Tokia sistema vadinama idealiosiomis dujomis, kartais klasikinėmis idealiosiomis dujomis. Tarsime, kad išorinio lauko nėra, o dalelės vienodos. Tuomet sistemos Hamiltono funkcija

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.131)$$

o pagal (2.96) statistinis integralas

$$Z = \int e^{\frac{H}{kT}} d^3 r_1 d^3 p_1 \dots d^3 r_N d^3 p_N. \quad (2.132)$$

I (2.132) įrašę (2.131), matome, kad Z išreiškiamas integralu

$$a = \int e^{\frac{p_i^2}{2mkT}} d^3 r_i d^3 p_i = V(2\pi mkT)^{3/2} \quad (2.133)$$

sandauga (čia V – sistemos tūris). Visi daugikliai, kurių yra N , vienodi, todėl

$$Z = a^N. \quad (2.134)$$

Idealiųjų dujų laisvoji energija ((2.97) formulė)

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln[V(2\pi mkT)^{3/2}],$$

arba kitaip:

$$F = -NkT \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) \right) \quad (2.135)$$

Pagal (2.82) entropija

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) \right). \quad (2.136)$$

Makroskopinėse teorijose termodinamikoje ir statistinėje fizikoje laikoma, kad makroskopinės sistemos energija yra adityvi, t.y., kad makroskopinės sistemos energija lygi jos makroskopinių dalių energijų sumai. Energijos adityvumą, išreikštą (2.49) formule, aptarėme 2.3 skirsnyje. Iš energijos adityvumo išplaukia, kad ir laisvoji energija turi būti adityvi (žiūr. (2.87) lygybę). Kadangi termodinaminė temperatūra intensyvusis dydis (žiūr., pvz., (2.37)), tai (2.82) lygybėje matyti, kad entropija taip pat adityvi. Tuo tarpu (2.135), (2.136) dešinėsios pusės nėra adityvios.

Iš tikrųjų, N – adityvusis dydis, ir todėl, kad minėtos išraiškos būtų adityvios, daugikliai prie N turėtų būti intensyvieji dydžiai. Tačiau skliaustuose esantys daugikliai turi dėmenį $\ln V$, kuris nėra intensyvusis dydis. Gibbsas, pastebėjęs šį klasikinio artinio nesklandumą, pasiūlė ir jo pašalinimo būdą. Prisiminkime, kad, skaičiuojant statistinį integralą (2.96), integruojama visais fizinės erdvės taškais, vaizduojančiais skirtingas sistemos mikroskopines būsenas. Toks integravimas kyla iš tikimybės normavimo sąlygos. Klasikinėje mechanikoje sistemos mikroskopinės būsenos, besiskiriančios vienodų dalelių būsenų sukeitimu, laikytinos skirtingomis, nes gali būti atskirtos pagal dalelių pradines būsenas. Gibbsas pasiūlė visas sistemos mikroskopines būsenas, besiskiriančias vienodų dalelių būsenų sukeitimu, laikyti sutampančiomis.

Tuomet išplauktų, kad fazinės erdvės tūrio elementu $d\Gamma = d^3r_1 d^3p_1 \dots d^3r_N d^3p_N$ anksčiau vaizduotų sistemos mikroskopinių būsenų skaičius turi sumažėti $N!$ kartų, nes tiek yra galimų dalelių perstatymų, nepakeičiančių $d\Gamma$ didumo. Kadangi normuojant tikimybę turi būti sumuojama (šiuo atveju integruojama) tik skirtingomis būsenomis, tai tikimybės normavimo integrale bei statistiniame integrale $d\Gamma$ turi būti pakeistas dydžiu $d\Gamma / N!$. Tuomet vietoj (2.134) turėtume

$$Z = \frac{a^N}{N!}, \quad (2.137)$$

o laisvąją energiją ir entropiją išreikštume šitaip:

$$F = -NkT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln(2\pi^{\frac{2}{3}} mkT) \right], \quad (2.138)$$

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln(2\pi^{\frac{5}{3}} mkT) \right]. \quad (2.139)$$

$\frac{V}{N}$ - dviejų adityvių dydžių santykis intensyvusis dydis, todėl (2.138), (2.139)

dešinėsios pusės yra adityvieji dydžiai, kokiais ir turėtų būti.

Pagal (2.89) idealiųjų dujų slėgis

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \quad (2.140)$$

randamas vienodas tiek panaudojant (2.135), tiek ir pataisyta (2.138) laisvosios energijos išraišką.

Gibso savo siūlymą suformulavo dar prieš sukuriant kvantinę mechaniką, todėl jis buvo tik formalus būdas tinkamoms entropijos, laisvosios energijos ir kitų adityvių dydžių išraiškoms rasti. Vėliau, kvantinėje mechanikoje, vienodų dalelių neatskiriamumo (tapatumo) principas įgavo gilią prasmę.

2.10. Gibso paradoksas

N_1, V_1 p, T	N_2, V_2 p, T
----------------------	----------------------

3 pav.

Tarkime, jog idealiųjų dujų sistema yra uždarame inde, pertvertame pertvara, kuriai pašalinti atliekamo darbo galime nepaisyti (3 pav.). Skirtingose pertvaros pusėse esančių dalių tūriai ir dalelių skaičiai bendruoju atveju skirtingi, bet abiejų dalių temperatūros ir slėgiai

vienodi. Sistema statistinės pusiausvyros. Štai tokios sistemos pradinės būsenos entropija bus sudėta iš dalių entropijų, reiškiamų (2.139) lygybe:

$$S_1 + S_2 = N_1 k \left[\ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{3}{2} \ln \left(2\pi e^{\frac{5}{3}} m_1 k T \right) \right] + \\ + N_2 k \left[\ln \frac{V_2}{N_2} + \frac{3}{2} \ln (2\pi e^{\frac{5}{3}} m_2 k T) \right]. \quad (2.141)$$

Dabar tarkime, kad abiejose pertvaros pusėse yra tos pačios dujos (vienodų dalelių) ir pašalinkime pertvarą. Kadangi abiejų dalių slėgiai ir temperatūros vienodos, tai pagal (2.140) ir dalelių tankiai vienodi, todėl, pašalinę pertvarą, nestebėsime jokio makroskopinio reiškinių, sistema liks pusiausvira. Apskaičiuosime sistemos, kurioje pertvara pašalinta, entropiją. Dabar sistemos tūris lygus $V_1 + V_2$ ir jame yra $N_1 + N_2$ vienodų dalelių, todėl pagal (2.139)

$$S_{1+2} = (N_1 + N_2) k \left[\ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + \frac{3}{2} \ln \left(2\pi e^{\frac{5}{3}} m k T \right) \right]. \quad (2.142)$$

Galutinės ir pradinės būsenų entropijų skirtumas

$$\Delta S = S_{1+2} - S_1 - S_2 = 0, \quad (2.143)$$

t.y., entropija nepakito, kaip ir turėjo būti, nes joks makroskopinis reiškinys pašalinus pertvarą nevyko (išvedant (2.143) pasinaudota tuo, kad $m_1 = m_2 = m$ ir kad dalelių tankiai N_1 / V_1 , N_2 / V_2 , $(N_1 + N_2) / (V_1 + V_2)$ yra vienodi).

Pagalčiau tarkime, kad pradžioje pertvaros skirtingose pusėse yra skirtingos dujos, pvz., iš skirtingų masių dalelių ar pan. Pradinės būsenos entropija reiškiamą (2.141) lygybe. Pašalinus pertvarą, vyksta skirtingų dujų maišymosi reiškinys, kol galiausiai nusistovi statistinės pusiausvyros galutinė būseną, kurioje kiekvienas sandas yra pasiskirstęs visame tūryje. Galutinės būsenos entropija yra sudėta iš atskirų sandų entropijų, skaičiuojamų pagal (2.139):

$$S_{1+2} = N_1 k \left[\ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + \frac{3}{2} \ln \left(2\pi e^{\frac{5}{3}} m_1 k T \right) \right] + \\ N_2 k \left[\ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} + \frac{3}{2} \ln \left(2\pi e^{\frac{5}{3}} m_2 k T \right) \right]. \quad (2.144)$$

Dabar galutinės ir pradinės būsenų entropijų skirtumas

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} - N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2} =$$

$$= N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0. \quad (2.145)$$

Matome, kad šiuo atveju entropija padidėjo, kaip ir turėtų būti. Tačiau iš (2.145) plaukia, kad entropijos padidėjimas priklauso tik nuo dalių tūrių ir sandų dalelių skaičių, bet nepriklauso nuo dalelių individualių charakteristikų, pvz., masės. Klasikiniu artiniu bet koki skirtingas daleles skiriantį požymį galima keisti tolydžiai. Tarkime, tą skiriantį požymį tolydžiai mažiname. Kol požymiai, kad ir nykstamai mažai, skiriasi, entropijos pokytis reiškiamas (2.145). Kaip tik požymių skirtumas išnyksta, entropijos pokytis reiškiamas (2.143), t.y., požymiui pakitus nykstamai mažai, entropijos pokytis pakinta baigtinio dydžio šuoliu. Šuoliškas ΔS kitimas tolydžiai keičiant daleles skiriantį požymį klasikinėje fizikoje nepaaiškinamas ir vadinamas Gibso paradoksu. Gibso paradoksą išsprendžia kvantinė mechanika, pagal kurią kiekvieną savybę galima keisti tik tam tikromis baigtinėmis porcijomis – kvantais. Kol bent vienas kvantas skiria daleles – jos skirtingos. Vienodomis tampa pašalinus paskutinį skirtingumo kvantą – baigtinį, o ne nykstamai mažą savybės dydį. Kadangi dalelės tampa vienodomis savybei pakitus baigtiniu dydžiu – kvantu, tai suprantamas ir nuo tos savybės priklausančio ΔS šuoliškas pokytis.

2.11 Didysis kanoninis skirstinys

Nagrinėsime atvirąją sistemą. Šios sistemos dalelių (medžiagos) mainams apibūdinti nepakanka nepilnutinio aprašymo artinio (1.35), (1.34), pagal kuri mikroskopinės būsenos tikimybė yra tik būsenos energijos funkcija. Todėl nepilnutinio aprašymo postulata praplečiame, tardami, kad mikroskopinės būsenos tikimybė yra ne tik energijos, bet ir dalelių skaičiaus funkcija (kai sistema daugiasandė – visų sandų dalelių skaičių funkcija). Pirmiau apibendrinsime mikrokanoninį skirstinį, aprašantį izoliuotą sistemą. Kai sistema izoliuota, tai, tarus, kad ji vienasandė, visų jos leistinų būsenų dalelių skaičius yra vienas ir tas pats ir jį žymėsime N_0 . Formaliai laikydami, kad izoliuotos sistemos dalelių skaičius N yra kintantis, mikroskopinės būsenos tikimybės (2.7) išraiškos dešiniojoje pusėje turime prirašyti daugiklį, užtikrinantį, jog visi N turi sutapti su N_0 . Tuomet turime šitokią apibendrintą mikrokanoninį skirstinį išreiškiančią lygybę

$$W_{nN} = \frac{\delta_{E_{nN}E_0} \delta_{NN_0}}{P(E_0, N_0, \psi)}. \quad (2.146)$$

Čia sistemos mikroskopinė būsena apibrėžiama nurodant sistemos dalelių skaičių ir tą skaičių atitinkanti kvantinių skaičių rinkinį n . Izoliuotosios sistemos mikroskopinių būsenų skaičius $P(E_0, N_0, \psi)$ – tas pats mikroskopinių būsenų skaičius, kaip ir (2.7) išraiškoje, tik (2.146) lygybėje pabrėžta tai, jog jis priklauso nuo sistemos dalelių skaičiaus. Daugiklis δ_{NN_0} užtikrina, kad, taikydami (2.146), gautume tuos pačius rezultatus kaip ir (2.7) atveju.

Dabar formuluojame uždavinį, analogišką kanoniniu skirstiniu aprašomai sistemai: kokia aplinkoje esančios ir su ja energija bei dalelėmis besimainančios sistemos mikroskopinės būsenos tikimybė, kai aplinkos būsena bet kokia? Pakartoję samprotavimus, kuriais remdamiesi radome (2.50), dabar ieškomą tikimybę išreiškiame šitaip:

$$W_{sN_s} = \sum_{N_t} \sum_t \frac{\delta_{E_{N_t}, E_0 - E_{sN_s}} \delta_{N_t, N_0 - N_s}}{P(E_0, N_0, \psi)}. \quad (2.147)$$

Čia, kaip ir 2.3 skirsnyje, s žymi sistemos, t – aplinkos dydžius. Sumoje rinkiniu t išskyrę aplinkos energiją E_{tN_t} , pažymėję tos energijos išsigimimo laipsnį $P_t(E_{tN_t}, N_t, \psi)$ bei po to susumavę dydžiais E_{tN_t} ir N_t , randame

$$W_{sN_s} = \frac{P_t(E_0 - E_{sN_s}, N_0 - N_s, \psi)}{P(E_0, N_0, \psi)}. \quad (2.148)$$

Visada $N_s \ll N_0$, todėl ir $|E_{sN_s}| \ll |E_0|$.

Apibrėžiame adityvią funkciją $S_t = k \ln P_t$ ir ją skleidžiame mažų dydžių E_{sN_s} bei N_s laipsnių eilute. Remdamiesi tais pačiais vertinimais, kurie buvo padaryti (2.54) skleidiniui, dabar turime

$$S_t(E_0 - E_{sN_s}, N_0 - N_s, \psi) = S_t(E_0, N_0, \psi) - E_{sN_s} \left(\frac{\partial S_t}{\partial E_0} \right)_{N_0 \psi} - N_s \left(\frac{\partial S_t}{\partial N_0} \right)_{E_0 \psi}. \quad (2.149)$$

Sistemos mikroskopinės būsenos tikimybę (2.148) išreiškiame lygybe

$$W_{sN} = A e^{\frac{\mu N - E_{sN}}{\theta}}, \quad (2.150)$$

kurioje N – sistemos dalelių skaičius, A nepriklauso nuo s ir N , o

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S_t}{\partial E_0} \right)_{N_0 \psi}, \quad \frac{\mu}{\theta} = -\frac{1}{k} \left(\frac{\partial S_t}{\partial N_0} \right)_{E_0 \psi}. \quad (2.151)$$

Matome, kad dydžiai θ ir μ nepriklauso nuo sistemos būsenos: jų vertės lemia aplinkos būseną.

Daugiklį A (2.150) nustatome iš tikimybės normavimo sąlygos

$$\sum_{sN} W_{sN} = 1. \quad (2.152)$$

Apibrėžę

$$\Xi = \sum_{sN} e^{\frac{\mu N - E_{sN}}{\theta}}, \quad (2.153)$$

(2.150) perrašome šitaip:

$$W_{sN} = \frac{e^{\frac{\mu N - E_{sN}}{\theta}}}{\Xi}, \quad (2.154)$$

o, pažymėję

$$\lambda = -\theta \ln \Xi, \quad (2.155)$$

ir šitaip:

$$W_{sN} = e^{\frac{\lambda + \mu N - E_{sN}}{\theta}}. \quad (2.156)$$

(2.153) lygybe apibrėžtas dydis Ξ priklauso nuo θ , μ , ψ ir vadinamas didžiąja statistine suma. (2.154), (2.156) išreiškia didįjį kanoninį skirstinį, dar vadinamą Gibso didžiuoju kanoniniu skirstiniu. Parametrų μ ir θ prasmę nustatysime kitame skirsnyje.

2.12. Didžiuoju kanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindinė statistinės termodinamikos lygybė

Čia, kaip jau darėme ir anksčiau, ieškosime informacijos iš universalaus sąryšio – tikimybės normavimo sąlygos

$$\sum_{sN} e^{\frac{\lambda + \mu N - E_{sN}}{\theta}} = 1. \quad (2.157)$$

Turėdami dėmesyje, kad $\lambda = \lambda(\theta, \mu, \psi)$, o E_{sN} priklauso tik nuo ψ , (2.157) abi puses diferencijuojame parametrais ψ , μ ir θ . Išdiferencijavę išoriniu parametru ψ , randame

$$\sum_{sN} W_{sN} \frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \psi} \right)_{\theta \mu} - \frac{\partial E_{sN}}{\partial \psi}}{\theta} = 0. \quad (2.158)$$

Padauginę abi (2.158) puses iš θ bei atsižvelgę į tai, kad $\frac{\partial E_{sN}}{\partial \psi}$ sutampa su jėgos, atliekančios darbą keičiant ψ , kvantmechaniniu vidurkiu, vietoj (2.158) turime lygybę, išreiškiančią jėgos statistinį vidurkį

$$\overline{\Psi} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \psi} \right)_{\theta \mu} \sim \quad (2.159)$$

Čia jėga išreikšta kintamaisiais θ , μ ir ψ . Dabar diferencijuojame parametru μ :

$$\sum_{sN} W_{sN} \frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right)_{\theta \psi} + N}{\theta} = 0. \quad (2.160)$$

Iš pastarosios lygybės plaukia

$$\overline{N} = - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right)_{\theta \psi}. \quad (2.161)$$

Čia vidutinis sistemos dalelių skaičius \overline{N} išreikštas kintamaisiais θ , μ ir ψ . Parašant (2.161) lygybę pasinaudota įprastine statistinio vidurkio išraiška

$$\overline{N} = \sum_{sN} N W_{sN}. \quad (2.162)$$

Pagaliau, apskaičiavę dalinę išvestinę parametru θ , randame lygybę

$$\sum_{sN} W_{sN} \left(\frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_{\mu \psi}}{\theta} - \frac{\lambda + \mu N - E_{sN}}{\theta^2} \right) = 0, \quad (2.163)$$

iš kurios išreiškiame energijos statistinį vidurkį

$$\overline{E} = \lambda - \theta \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_{\mu \psi} + \mu \overline{N}. \quad (2.164)$$

Čia \overline{E} nusakytas kintamaisiais θ , μ ir ψ . Apskaičiavę (2.164) abiejų pusių diferencialus bei pasinaudoję (2.159) ir (2.161) lygybėmis, turime:

$$d\overline{E} = \theta d \left(- \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_{\mu \psi} \right) + \overline{\Psi} d\psi + \mu d\overline{N}. \quad (2.165)$$

Šios lygybės dešinėsios pusės dėmuo $\overline{\Psi} d\psi$ - elementarusis darbas, atliktas keičiant išorinį parametą dydžiu $d\psi$. Paskutinyasis dėmuo nusako energijos pokytį pasikeitus tik vidutiniam dalelių skaičiui dydžiu $d\overline{N}$. Kadangi \overline{N} - mechaninės kilmės dydis (kaip ir išorinis parametras), tai dėmuo $\mu d\overline{N}$

priskirtinas elementariajam darbui. Taigi μ - jėga, atliekanti darbą, keisdama sistemos vidutinį dalelių skaičių. Šioji jėga vadinama cheminiu potencialu. Įrodoma, kad nepusiausvira savaiminė medžiagos pernaša (pvz., nepusiausvira fazinis virsmas) visada nukreipta iš didesnio cheminio potencialo sistemos dalies į mažesnio cheminio potencialo sistemos dalį. Ši μ savybė analogiška mechanikos potencialo savybei. Iš čia ir μ pavadinimas „potencialas“. Taip pat matome, kad μ vertė lygi darbui, kurį reikia atlikti sistemos vidutinį dalelių skaičių padidinant 1 ($d\bar{N} = 1$).

Vadinasi (2.165) dešinės pusės paskutiniųjų dviejų dėmenų suma yra elementariojo darbo statistinis atitikmuo. Tuomet pirmojo dėmens daugiklis θ yra termodinaminės temperatūros atitikmuo,

$$kT = \theta, \quad (2.166)$$

o entropijos statistinis atitikmuo išreiškiamas lygybe

$$S = - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{\mu, \psi}. \quad (2.167)$$

Taigi (2.165) yra atvirųjų sistemų pagrindinės termodinamikos lygybės statistinis atitikmuo.

Pasinaudoję anksčiau nustatytais sąryšiais perrašome didžiuoju kanoniniu skirstiniu aprašomų sistemų pagrindines formules. Mikroskopinės būsenos tikimybė

$$W_{sN} = e^{\frac{\lambda + \mu N - E_{sN}}{kT}}, \quad (2.168)$$

čia

$$\lambda = \lambda(T, \mu, \psi) = -kT \ln \Xi. \quad (2.169)$$

$\lambda(T, \mu, \psi)$ vadinamas didžiuoju termodinaminiu potencialu. Didžioji statistinė suma

$$\Xi = \Xi(T, \mu, \psi) = \sum_{sN} e^{\frac{\mu N - E_{sN}}{kT}} \quad (2.170)$$

yra pagrindinis apskaičiuojamasis dydis. Jėgos statistinis vidurkis

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}(T, \mu, \psi) = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \psi} \right)_{T, \mu}, \quad (2.171)$$

o sistemos vidutinis dalelių skaičius

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right)_{T, \psi}. \quad (2.172)$$

Cheminis potencialas nėra tiesiogiai eksperimentu kontroliuojamas dydis, todėl (2.172) yra lygtis cheminiam potencialui išreikšti dydžiais \overline{N}, T, ψ , kurie eksperimentu kontroliuojami. Energijos vidurkį (2.164), panaudoję (2.166) ir (2.167), išreiškiame šitaip:

$$\overline{E} = \lambda - TS + \mu \overline{N}. \quad (2.173)$$

Prie (2.168) – (2.173), suprantama, pridėtina ir entropijos (2.167) išraiška.

Matome, kad (2.166) ir kanoninio skirstinio (2.81) visiškai analogiškos, todėl visa, kas buvo pasakyta apie kanoninio skirstinio termodinaminę temperatūrą, tinka ir didžiojo kanoninio skirstinio termodinaminei temperatūrai. Taigi didysis kanoninis skirstinys – tai termostate esančios ir su termostatu dalelėmis besimainančios sistemos mikroskopinių būsenų pasiskirstymo dėsnis.

Pagrindinė didžiojo kanoninio skirstinio taikymų sritis – kvantinių reiškinių analizė. Todėl šio skirstinio klasikinio artinio čia nenagrinėsime.

Šiame skyriuje aptarėme tris skirstinius, aprašančius izoliuotą, uždara ir atvira sistemas. Kai sistema yra aplinkoje ir su ja sąveikauja, gali būti suformuluoti ir kiti skirstiniai, atitinkantys kitas, negu išnagrinėtos, aplinkos sąlygas, pvz., aplinkos, kurios pastovi ne tik temperatūra, bet ir slėgis, sąlygas. Šiomis sąlygomis slėgis yra išorinis būsenos parametras, o tūris priklauso nuo sistemos būsenos ir yra fliuktuojantis. Būdingas pavyzdys – dujos, uždarytos slankiu stūmokliu vertikaliai Žemės paviršiuje pastatytame ritinyje. Kitas pavyzdys – tankios plazmos atomas, kurio elektronų judėjimo sritis ribojama pastovaus slėgio apsupties. Tačiau mikrokanoninis, kanoninis ir didysis kanoninis skirstiniai yra pagrindiniai skirstiniai, kuriais remiamasi analizuojant fizikinius bei cheminius reiškinius.

III SKYRIUS

KVANTINĖ STATISTIKA

3.1. Kvantiniai reiškiniai makroskopinėse sistemose

Makroskopinėse sistemose galimi kaip vienos dalelės (kvazidalelės) judėjimui būdingi kvantiniai reiškiniai, taip ir reiškiniai, esantys tik daugelio dalelių (kvazidalelių) kolektyve. Priklausomai nuo sistemos sandaros ir sąlygų, kuriomis sistema yra, kvantiniai reiškiniai gali lemti makroskopinės sistemos savybes, arba gali būti tiek nereikšmingi, jog sistemai apibūdinti pakaktų ir klasikinio artinio. Svarbus šio skyriaus uždavinys – nustatyti sąlygas, kuriomis kvantiniai reiškiniai yra pakankamai ryškūs.

Įvardinėse makroskopinėse sistemose esančius kvantinius reiškinis (efektus).

Visos, arba tik dalis, sistemą sudarančių dalelių gali neturėti vidinės sandaros, todėl būtų vaizduojamos materialiais taškais (pvz., puslaidininkio elektronai, skylės ir t.t.). jeigu sistemos dalelė turi vidinę sandarą, bet jos masės centro greitis mažas lyginant su šviesos greičiu tuštumoje, tai masės centro judėjimas ir vidinis judėjimas yra nepriklausomi, o masės centro judėjimas aprašomas kaip materialaus taško judėjimas. Vienas iš kvantinių reiškinų yra siejamas su laisvų materialų taškų kvantuotu judėjimu.

Kitas reiškinys – dalelių (kvazidalelių) tapatumo kvantinis reiškinys. Klasikiniu artiniu vienodos dalelės atskiriamos pagal jų pradines būsenas (1.6 skirsnis, fazinių trajektorijų vienareikšmiškumo savybė). Kvantinėje teritorijoje vienodos dalelės nebeatskiriamos ir yra tapačios. Dalelių tapatumo kvantinis reiškinys neturi klasikinio atitikmens ir vėliau matysime, tam tikromis sąlygomis gali lemti sistemos savybes.

Klasikiniu artiniu aprašomos dalelės bei visos sistemos energija gali kisti tolydžiai. Taigi, pagal klasikinį artinį kiekviena sistema gali būti sužadinama kiek norimu mažu energijos kiekiu. Realios makroskopinės sistemos yra baigtinių matmenų ir sudarytos iš sąveikaujančių dalelių, todėl pagal kvantinę teoriją kaip kiekvienos dalelės, taip ir visos sistemos energijos spektras yra diskretus, sistemos būsena negali būti pakeičiama (t.y., sistema negali būti sužadinama)

suteikiant kiek norima mažą energijos kiekį. Taigi trečiasis kvantinis reiškiny – energijos spektro diskretumas.

Pagaliau ketvirtasis kvantinis reiškiny – sistemos dalelių vidinė sandara. Atomų, molekulių ar kitų mikroobjektų vidinė sandara negali būti išnagrinėta klasikiniu artiniu, todėl, kaip ir dalelių tapatumo reiškiny, neturi klasikinio atitikmens.

Toliau išnagrinėsime kiekvieną šių keturių kvantinių reiškinių.

3.2. Laisvų materialių taškų judėjimo kvantavimas

Išnagrinėsime laisvo materialaus taško judėjimą. Realiose makroskopinėse sistemose, per kurių paviršių dalelės neprasiskverbia, materialiu tašku vaizduojamo objekto (dalelės) visiškai laisvo judėjimo nėra netgi tada, kai dalelės nesąveikauja ir nėra išorinio lauko. Mat, laisvai judėdamas objektas, priartėjęs prie paviršiaus, pastarojo paveiktas keičia būseną, t.y., praranda turėtą laisvą judėjimą. Čia nagrinėjame tokio atvejo, kai paviršiaus poveikis yra toliasiiekis, nes tai reikštų esant išorinį lauką. O kai paviršiaus poveikis artisiiekis, tai makroskopinėje statistinės pusiausvyros sistemoje materialus taškas paviršiaus veikiamas išbūna žymiai trumpiau, negu laisvai judėdamas. Dėl to paviršiaus poveikio galime nepaisyti ir laikyti, tarsi sistema būtų be galo didelė, t.y., tarsi materialus taškas visą laiką judėtų laisvai.

Kanoniniu skirstiniu aprašomos sistemos pagrindinis apskaičiuojamasis dydis yra statistinė suma (2.85). Kadangi sistemos, sudarytos iš nesąveikaujančių dalelių, statistinė suma lygi dalių statistinių sumų sandaugai (žiūr. 2 uždavinį bei 2.9 skirsnį), tai laisvų materialų taškų sistemos statistinei sumai apskaičiuoti pakanka žinoti vieno bet kurio materialaus taško statistinę sumą:

$$a = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \quad (3.1)$$

čia ε_n – n būsenos materialaus taško energija.

Apibrėšime dviejų erdvės radiusų vektorių \vec{r} ir \vec{r}' bei parametro $\beta = \frac{1}{kT}$ funkciją:

$$B(\vec{r}, \vec{r}', \beta) = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \varphi_n^+(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}), \quad (3.2)$$

čia φ_n - nuostoviosios Šredingerio lygties sprendinys:

$$\hat{H}(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \varphi_n(\vec{r}), \quad (3.3)$$

$\hat{H}(\vec{r})$ - materialaus taško (kol kas nebūtinai laisvo) Hamiltono operatorius. Funkcijos φ_n normuotos lygybe:

$$\int \varphi_n^+(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) d^3 r = 1, \quad (3.4)$$

o integruojama sistemos tūrio srityje.

Apskaičiavę (3.2) funkcijos, kurioje $\vec{r}' = \vec{r}$, integralą sistemos tūrio srityje ir atsižvelgę į (3.4) lygybę, turime:

$$\int B(\vec{r}, \vec{r}, \beta) d^3 r = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = a. \quad (3.5)$$

Matome, kad materialaus taško statistinę sumą galime apskaičiuoti ne tik pagal (3.1), t.y., sprendžiant (3.3) lygtį ir surandant visus ε_n , bet ir žinant funkciją $B(\vec{r}, \vec{r}, \beta)$. Rasime šios funkcijos lygtį.

Išdiferencijavę abi (3.2) puses parametru β , turime :

$$\frac{\partial B}{\partial \beta} = - \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \varphi_n^+(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}), \quad (3.6)$$

o paveikę operatoriumi $\hat{H}(\vec{r})$ ir atsižvelgę į (3.3), gauname:

$$\hat{H} B = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \varphi_n^+(\vec{r}') \hat{H}(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) = \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \varphi_n^+(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}). \quad (3.7)$$

Palyginę (3.6) ir (3.7) dešiniąsias puses, matome, kad

$$\frac{\partial B(\vec{r}, \vec{r}', \beta)}{\partial \beta} = - \hat{H}(\vec{r}) B(\vec{r}, \vec{r}', \beta). \quad (3.8)$$

Gautoji funkcijos B lygtis (ji vadinama Blocho lygtimi, o B – Blocho funkcija) yra daline išvestine parametru β , todėl vienareikšmi (3.8) sprendinį galime surasti tik žinodami B bent vienai parametro β vertei. Rasime B, kai $\beta = 0$. Kadangi φ_n sudaro uždara bazę, tai (žiūr. 3 uždavinį) iš (3.2) plaukia:

$$B(\vec{r}, \vec{r}', 0) = \delta(\vec{r}' - \vec{r}). \quad (3.9)$$

Vadinasi, radę (3.8) sprendinį, tenkinantį (3.9) sąlygą, galime apskaičiuoti materialaus taško statistinę sumą nesiremami pilnutiniu aprašymu.

Laisvo materialaus taško

$$\hat{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \quad (3.10)$$

čia $\hbar = h/2\pi$, h – Planko konstanta, m – taško masė, Δ – Laplaso operatorius. Vietoj (3.8) dabar turime

$$\frac{\partial B(\vec{r}, \vec{r}', \beta)}{\partial \beta} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta B(\vec{r}, \vec{r}', \beta). \quad (3.11)$$

(3.11) lygties pavidalas toks, kaip ir difuzijos lygties, kurioje laikas pakeistas parametru β , o difuzijos koeficientas dydžiu $\hbar^2/2m$. (3.9) sąlyga reiškia tai, jog „pradiniu“ ($\beta = 0$) momentu erdvės taške \vec{r}' yra vienetinis šaltinis ((3.9) dešinėsios pusės integralas visais \vec{r} lygus 1). Mus dominančiu atveju kraštinės sąlygos atitinka difuzijos begalinėje srityje kraštinės sąlygas. Todėl, pasinaudoję difuzijos lygties sprendiniu ir nustatyta analogija, randame:

$$B(\vec{r}, \vec{r}', \beta) = \frac{1}{\left(4\pi \frac{\hbar^2}{2m} \beta\right)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4\frac{\hbar^2}{2m}\beta}}. \quad (3.12)$$

Tuomet pagal (3.5) turime:

$$a = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{(4\pi\hbar^2\beta)^{\frac{3}{2}}} = \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}, \quad (3.13)$$

čia

$$V = \int d^3r$$

yra sistemos tūris. Palyginę (3.13) ir klasikinio artinio rezultata (2.133). matome, kad

$$a = \frac{a_{klas}}{h^3}, \quad (3.14)$$

t.y. laisvo materialaus taško statistinė suma tik pastoviu daugikliu skiriasi nuo klasikinio artinio (statistinio integralo), todėl naudojant (3.13) laisvų materialų taškų sistemai – idealiosioms dujoms – nepakistų laisvosios energijos, entropijos, slėgio ir kitų dydžių priklauso nuo tūrio ir termodinaminės temperatūros pobūdis. Vis dėlto daugiklis h^{-3} (3.13) išraiškoje yra svarbus. Mat a_{klas} turi veikimo trečiajame laipsnyje dimensiją (žiūr. taip pat 2.5. skirsnį), todėl idealiųjų dujų

laisvosios energijos bei entropijos išraiškų (2.138), (2.139) dimensijos yra netinkamos. Kadangi h dimensija lygi veikimo dimensijai, tai a (3.13) – bedimensinis dydis. Panaudoję (3.13) idealiosioms dujoms, rastume jau tinkamų dimensijų laisvosios energijos ir entropijos išraiškas.

Nustatysime h^3 kvantmechaninę prasmę (3.13) išraiškoje. Kvantinėje mechanikoje išvedama, jog materialaus taško koordinatų ir judesio kiekių neapibrėžtumą sieja Heizenbergo neapibrėžtumų sąryšiai:

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta p_x &\geq h, \\ \Delta y \Delta p_y &\geq h, \\ \Delta z \Delta p_z &\geq h.\end{aligned}\tag{3.15}$$

Sudauginę šiuos sąryšius panariui, turime

$$\Delta \Gamma \geq h^3.\tag{3.16}$$

čia $\Delta \Gamma$ – materialaus taško fazinis tūris, kurio mažiausia vertė lygi h^3 . (3.15) sąryšiai sieja vienos kvantinės būsenos materialaus taško koordinatas ir judesio kiekius, todėl plaukia, kad materialaus taško viena kvantinė būsena fazinėje erdvėje turi būti vaizduojama ne faziniu tašku, o baigtinio dydžio faziniu tūriu, lygiu h^3 . Vadinasi materialaus taško fazinės erdvės tūrio elementas $d\Gamma$ vaizduoja

$$\frac{d\Gamma}{h^3}\tag{3.17}$$

skirtingų kvantinių būsenų. Kadangi skaičiuojant statistinį integralą turi būti integruojama skirtingomis būsenomis, tai (2.133) integrale $d\Gamma = d^3r d^3p$ pakeitę pagal (3.17), rastume materialaus taško statistinės sumos (3.13) išraišką. Dabar galime tokią pagrindinę išvadą: aprašydami laisvo materialaus taško judėjimą galime remtis fazinės erdvės sąvoka, t.y., naudoti koordinatę ir judesio kiekį, tačiau kvantinę būseną fazinėje erdvėje turime vaizduoti ne faziniu tašku, o h^3 didumo faziniu tūriu. Jeigu materialaus taško mechaninių laisvės laipsnių yra ne 3, o, tarkime, s , tai vieną kvantinę būseną vaizduos h^s didumo fazinis tūris.

3.3 Tapačių dalelių pasiskirstymas būsenomis

Iš kvantinės mechanikos žinoma, kad vienodos dalelės, turinčios vienodus kvantinius skaičius, nėra nepriklausomos netgi tada, kai dalelės nesąveikauja jėgomis, priklausančiomis nuo dalelių erdvinio atstumo. Pastarasis dalelių

susietumas ir yra dalelių tapatumo kvantinis reiškiny, toliau nagrinėsime didžiuoju kanoniniu skirtiniu aprašomą vienodų dalelių sistemą, o daleles vaizduosime materialiaisiais taškais. Taip pat laikysime, kad nuo atstumo priklausanti dalelių sąveika nereikšminga ir jos nepaisysime. Realios dalelės visada sąveikauja ir detaliojoje laiko ašyje ta sąveika matoma kaip sąveikaujančių dalelių būsenų kitimas. Suformuluota dalelių sąveikos nepaisymo prielaida reiškia tai, jog grubiojoje laiko ašyje, kurioje apibrėžta sistemos statistinės pusiausvyros būsena, dalelių sąveika reiškiasi tik dalelių būsenų atsitiktinumu.

Šio skirsnio pagrindinis uždavinys – rasti vienodus kvantinius skaičius turinčių dalelių vidutinį skaičių. Dalelės būseną nusakančių kvantinių skaičių rinkinį pažymėsime i , o tos būsenos vidutinį dalelių skaičių – \bar{n}_i . Skaičius \bar{n}_i dar vadinamas i būsenos vidutine užpilda. Tos pačios būsenos dalelės susietos tapatumo reiškiniu, o skirtingų būsenų dalelėms jos nėra. Kadangi dalelės nesąveikauja nuo atstumo priklausančiomis jėgomis, tai visą sistemą galime vaizduoti kaip sudarytą iš nesąveikaujančių dalių – posistemų, kurių kiekvieną sudarytų tik tam tikros būsenos dalelės. Dalelėms sąveikaujant su aplinka ir tarpusavyje (aukščiau minėta prasme) dalelių būsenos kinta, todėl jos iš vienu posistemų pereina į kitas. Vadinasi kiekvienos posistemės dalelių skaičius yra atsitiktinis, todėl kiekviena posistemė turi būti apibūdinama didžiuoju kanoniniu skirstiniu. Tarkime λ_i – posistemės, kurią sudaro i būsenos dalelės, didysis termodinaminis potencialas. Tuomet, remdamiesi (2.172) formule, išreiškiančia vidutinį sistemos, o šiuo atveju posistemės, dalelių skaičių, galime rašyti:

$$\bar{n}_i = - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial \mu} \right)_{T\psi}. \quad (3.18)$$

Pagal (2.169)

$$\lambda_i = -kT \ln \Xi_i, \quad (3.19)$$

o pagal (2.170) i posistemės didžioji statistinė suma

$$\Xi_i = \sum_{N_i} e^{\frac{\mu N_i - E_{N_i}}{kT}}, \quad (3.20)$$

čia N_i – i būsenos dalelių skaičius, E_{N_i} – i būsenos dalelių energija (posistemės energija). Kadangi dalelės nesąveikauja, tai

$$E_{N_i} = N_i \varepsilon_i, \quad (3.21)$$

čia ε_i - vienos i būsenos dalelės energija. (3.20) parašyta apibrėžtos būsenos sistemai, todėl joje, skirtingai negu (2.170) išraiškoje, nėra sumos būsenomis. Parašant (3.20) panaudota tai, jog visų posistemių cheminiai potencialai lygūs iš tikrųjų. Kadangi sistemą sudaro nesąveikaujančios posistemės, tai pagal 2-jo uždavinio rezultatus visos sistemos didžioji statistinė suma lygi posistemių didžiųjų statistinių sumų sandaugai,

$$\Xi = \Xi_1 \cdot \Xi_2 \cdot \dots, \quad (3.22)$$

todėl visos sistemos didysis termodinaminis potencialas:

$$\lambda = -kT \ln \Xi = \sum_i \lambda_i, \quad (3.23)$$

čia panaudota (3.19) lygybė. Visos sistemos energija ir dalelių skaičius

$$E_{sN} = \sum_i E_{N_i}, \quad N = \sum_i N_i. \quad (3.24)$$

Atsižvelgę į (3.23) ir (3.24), sistemos mikroskopinės būsenos tikimybę (2.168) išreiškiame lygybe:

$$W_{sN} = \prod_i e^{\frac{\lambda_i + \mu_{N_i} - E_{N_i}}{kT}}. \quad (3.25)$$

Kiekvienas (3.25) dešiniojos pusės daugiklis išreiškia tikimybę, kad tam tikra posistemė sudaryta iš atitinkamo skaičiaus dalelių. Visos sistemos apibrėžtos būsenos tikimybė išreikšta posistemių tikimybių sandauga, kaip šiuo atveju ir turėtų būti. Taip pat matome, kad kiekviena posistemė apibūdinama viena ir ta pačia cheminio potencialo verte, ką ir panaudojime parašydami (3.20).

(3.20), atsižvelgę į (3.21) perrašome šitaip:

$$\Xi_i = \sum_{N_i} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right)^{N_i}. \quad (3.26)$$

(3.26) sumavimas priklauso nuo dalelių sukinio vertės, todėl skiriame du atvejus.

1. Dalelės sukinys s yra pusinis, t.y., $s = \frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots$. Šiuo atveju tuos pačius kvantinius skaičius gali turėti ne daugiau kaip viena dalelė (Paulio draudimo principas), t.y., N_i gali būti lygus 0 arba 1. Šitai ir išreiškia pusinio sukinio dalelių kvantinį tapatumo reiškini. Dabar (3.26) dešiniojoje pusėje yra du dėmenys ir

$$\Xi_i = 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}, \quad (3.27)$$

o pagal (3.19)

$$\lambda_i = -kT \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (3.28)$$

Taigi vidutinė i būsenos užpilda pagal (3.18):

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (3.29)$$

Matome, kad tam tikros būsenos vidutinis dalelių skaičius priklauso tik nuo tos būsenos dalelės energijos, bet nepriklauso nuo kitų tą būseną apibrėžiančių kvantinių skaičių. Pusinio sukinio dalelių vidutinės užpildos pasiskirstymas būsenomis vadinamas Fermio ir Dirako pasiskirstymu, o (3.29) dešinėsios pusės funkcija – Fermio ir Dirako funkcija. Pusinio sukinio dalelės dar vadinamos fermionais. Taigi fermionų sistemos vidutinis dalelių skaičius

$$\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (3.30)$$

(3.30) yra fermionų sistemos cheminio potencialo apskaičiavimo lygtis, nusakanti μ kaip \bar{N} , T ir išorinio parametro ψ (nuo jo priklauso ε_i) funkcija.

Pagal (3.23), (3.24) fermionų sistemos didysis termodinaminis potencialas ir vidutinė energija,

$$\lambda = -kT \sum_i \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right), \quad (3.31)$$

$$\bar{E} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (3.32)$$

(3.30) – (3.32) formulės yra pagrindiniai sąryšiai, apibūdinantys nesąveikaujančių fermionų sistemą.

2. Dalelės sukinys s yra sveikasis skaičius, t.y., $s = 0\hbar, \hbar, 2\hbar, \dots$. Šiuo atveju Paulio draudimo principas negalioja ir tos pačios būsenos gali būti bet koks dalelių skaičius, t.y., $N_i = 0, 1, 2, \dots$. Dabar (3.26) dešinioji pusė yra begalinė eilutė. Eilutės suma turi būti baigtinė, nes priešingu atveju būtų $\lambda = -\infty$ (žiūr. (3.19)) ir sistemos mikroskopinės būsenos tikimybė (3.25) lygi nuliui. Taigi, negalimos sistemos mikroskopinės būsenos, kai bent vienos posistemės $\Xi_i = \infty$. Vadinasi realiai egzistuoja tik tokios sistemos mikroskopinės būsenos, kai (3.26) dešiniojoje pusėje N_i laipsniu keliamas dydis:

$$e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} < 1. \quad (3.33)$$

Pastaroji nelygybė turi galioti visiems ε_i . Taip bus, jei ji galios mažiausiai ε_i vertei, t. y., kai $\varepsilon = 0$. Tokiu būdu (3.26) eilutės konvergavimo sąlyga yra šitokia:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} < 1, \text{ t. y., } \mu < 0. \quad (3.34)$$

Tuomet (3.26) yra begalinės geometrinės progresijos suma:

$$\Xi_i = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}}, \quad (3.35)$$

$$\lambda_i = kT \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right), \quad (3.36)$$

o vidutinė būsenos užpilda:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1}. \quad (3.37)$$

Sveikojo sukinio dalelių vidutinės užpildos pasiskirstymas būsenomis, kuri išreiškia (3.37), vadinamas Bozės ir Einšteino pasiskirstymu, o (3.37) dešinėsios pusės funkcija – Bozės ir Einšteino funkcija. Sveikojo sukinio dalelės vadinamos bozonais. Taigi bozonų sistemos vidutinio dalelių skaičiaus išraiška, kaip ir fermionų sistemos atveju esanti cheminio potencialo apskaičiavimo lygtimi, yra šitokia:

$$\bar{N} = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1}, \quad (3.38)$$

o sistemos didysis termodinaminis potencialas ir vidutinė energija išreiškiami lygybėmis:

$$\lambda = kT \sum_i \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right), \quad (3.39)$$

$$\bar{E} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1}. \quad (3.40)$$

(3.38)-(3.40) kartu su (3.34) yra pagrindiniai sąryšiai, apibūdinantys nesąveikaujančių bozonų sistemą.

Pabrėžiant tai, kad čia aptartos sistemos yra iš nesąveikaujančių dalelių, jos vadinamos kvantinėmis dujomis – atitinkamai Fermio dujomis ir Bozės dujomis. Kartais kvantines dujas paranku nagrinėti neskirstant jų į Fermio dujas ir Bozės dujas. Tuo tikslu apibrėžiame:

$$\eta = \begin{cases} 1 & \text{Fermio dujoms} \\ -1 & \text{Bozės dujoms.} \end{cases} \quad (3.41)$$

Tuomet kvantinių dujų viendalelės būsenos vidutinė užpilda

$$\overline{n_i} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + \eta} \quad (3.42)$$

bei cheminio potencialo apskaičiavimo lygtis, didysis termodinaminis potencialas ir vidutinė energija,

$$\overline{N} = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + \eta}, \quad (3.43)$$

$$\lambda = -kT\eta \sum_i \ln \left(1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right), \quad (3.44)$$

$$\overline{E} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + \eta}. \quad (3.45)$$

Gali būti, jog, priklausomai nuo μ ir ε_i verčių, (3.42) vardiklio eksponentinis dėmuo

$$e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \gg 1. \quad (3.46)$$

Tuomet dėmens η galima nepaisyti ir $\overline{n_i}$ išreikšti šitaip:

$$\overline{n_i} = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} = \text{const} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (3.47)$$

Tam tikros būsenos vidutinio dalelių skaičiaus išraiška (3.47) yra tokio paties pavidalo, kokį gautume taikydami klasikinius Maksvelio (2.199), arba Maksvelio ir Bolcmano (2.123) skirstinius. Šitai reiškia, kad tos būsenos dalelėms, kurioms galioja (3.46), tapatumo kvantinis reiškinyss nesvarbus ir jos gali būti aprašytos klasikiniu artiniu. Kai galioja (3.46), tai

$$\overline{n_i} \ll 1. \quad (3.48)$$

Jeigu (3.46), arba (3.48) galioja mažiausios energijos ($\varepsilon_i = 0$) būsenomis, tai galioja ir visoms būsenoms. Todėl nelygė

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1 \quad (3.49)$$

išreiškia sąlygą, jog visa sistema gali būti aprašoma klasikiniu artiniu. Sistema, kurioje tapatumo kvantinių reiškinių nėra, vadinama neišsigimusia. Taigi (3.49)

yra bendroji sistemos neišsigimimo sąlyga. Klasikiniu artiniu visos viendalės būsenos, kaip matyti (3.48) sąryšyje, silpnai užpildytos, o užpildos skaičiaus išraiškoje (3.42) visiškai nepaisoma fermionų ir bozonų skirtumo, t. y., dėmuo η prilyginamas nuliui. Tačiau, jei sąlyga (3.46) nėra tokia stipri, jog η būtų galima nepaisyti, tai užpildos skaičiaus išraiškoje į dėmenį η turime atsižvelgti kaip į mažą pataisą. Rasime išreikštą šios pataisos pavidalą. Tuo tikslu (3.42) perrašome šitaip:

$$\bar{n}_i = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}}{1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}}. \quad (3.42a)$$

Kai galioja (3.46), tai (3.42a) skaitiklis ir vardiklio dėmuo su η yra maži, lyginant su vienetu. Tuomet, pasinaudoję skleidiniu

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots, \quad |x| < 1,$$

vietoj (3.42a) randame

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \left(1 - \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} + e^{\frac{2(\mu - \varepsilon_i)}{kT}} - \dots \right), \quad (3.42b)$$

čia pasinaudota tuo, kad $\eta^2 = 1$. (3.42b) dešinėsios pusės skliaustuose palikdami tik pirmąjį dėmenį – vienetą – turime klasikinį artinį. Antrasis dėmuo apibrėžia tapatumo kvantini reiškinių nulemtą pirmosios eilės mažumo klasikinio artinio pataisą. Ji priklauso nuo η , taigi skirtinga fermionams ir bozonams, kaip ir turėtų būti. Likusieji dėmenys – aukštesnės eilės kvantinės pataisos. Taigi, apsiriboję tik pirmosios eilės kvantine pataisa, vidutinę užpildą išreiškiame šitaip:

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \left(1 - \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (3.50)$$

Jeigu (3.50) galioja visoms būsenoms, sakoma, jog sistema silpnai išsigimusi. Silpnai išsigimusios sistemos charakteristikos tik nežymiai skiriasi nuo klasikiniu artiniu (nepaisant tapatumo) numatomų. (3.50) matyti, kad silpnai išsigimusios sistemos visų viendalelių būsenų užpilda taip pat silpnai, $\bar{n}_i \ll 1$.

Jeigu dydis $e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}}$ lygintinai su 1 (fermionams jis gali būti ir mažesnis už 1, o bozonams visada ne mažesnis už 1), tai klasikinis artinys praranda prasmę. Kai

šitai yra visoms būsenoms, sakoma, jog sistema išsigimusi. Išsigimusios sistemos savybes lemia tapatumo kvantinis reiškiny.

Fermionų pasiskirstymo būsenomis (3.29) formulę elektronams pirmasis 1926 m. sukūrė italų fizikas E. Fermis. Tais pačiais metais D. Britanijos fizikas P. A. M. Dirakas, remdamasis bendraisiais kvantinio modelio skirstiniais, apibendrino visoms pusinio sukinio dalelėms. Fermionų sistemų teorija, besiremianti Fermio ir Dirako pasiskirstymu vadinama Fermio ir Dirako statistika.

Bozonų pasiskirstymo būsenomis (3.37) formulę fotonams pirmasis 1924 m. atrado indų fizikas D. Bosas, o tais pačiais metais kiek vėliau bet kokio sveikojo sukinio dalelėms ją apibendrino A. Einšteinas. (3.37) pasiskirstymu besiremianti bozonų sistemų teorija vadinama Bazės ir Einšteino statistika.

3.4. Kvantinių dujų dalelės energinio spektro savybė

Kvantinių dujų dalelės energijos vertės ε_i bendruoju atveju yra išsigimę, t.y., apibrėžtą ε_i atitinka ne viena, o keletas būsenų. Tų būsenų skaičių - ε_i išsigimimo laipsnį žymėsime g_0 . Jis priklauso nuo ε_i ir išorinio parametro, $g_0 = g_0(\varepsilon_i, \psi)$. (3.43) - (3.45) sumuojami dydžiai priklauso tik nuo ε_i , todėl apibrėžtam ε_i tose sumose yra $g_0(\varepsilon_i, \psi)$ vienodų dėmenų. Todėl galime rašyti:

$$\overline{N}_o = \sum_{\varepsilon_i} \frac{g_0(\varepsilon_i, \psi)}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} + \eta}}, \quad (3.51)$$

$$\lambda = -kT\eta \sum_{\varepsilon_i} g_0(\varepsilon_i, \psi) \ln \left(1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right), \quad (3.52)$$

$$\overline{E} = \sum_{\varepsilon_i} \frac{\varepsilon_i g_0(\varepsilon_i, \psi)}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} + \eta}}. \quad (3.53)$$

Bendruoju atveju (3.51) – (3.53) sumos yra begalinės, todėl svarbu žinoti, kiek, esant apibrėžtam kT , tose sumose yra reikšmingą įnašą duodančių dėmenų. Galima teigti, kad išsigimimo laipsniai $g_0(\varepsilon_i, \psi)$ visiems ε_i yra daugmaž vienodos eilės dydžiai. Todėl ε_i vertės, žymiai viršijančios kT , duos eksponentiškai mažą įnašą, lyginant su įnašu, kai $0 \leq \varepsilon_i \leq kT$. Įvertinsime ε_i verčių skaičių, tenkantį energiniam intervalui kT .

Laikysime, kad kvantinių dujų dalelės yra laisvos, arba juda periodiniame išoriniame lauke. Žinoma, jog periodiniame lauke esančią dalelę galima laikyti laisva, bet turinčia pakeistą – efektinę – masę. Tokiomis sąlygomis dalelės judėjimą galime aprašyti taip, tarsi ji būtų potencinėje duobėje, kurios matmenys prilygsta sistemos matmenims, kurie lygūs l . Iš kvantinės mechanikos žinome, kad tokiu atveju

$$\varepsilon_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} i^2, \quad i=1,2,3,\dots, \quad (3.54)$$

čia m – alelės masė. Taigi gretimų energijos verčių skirtumą galime vertinti šitaip:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\hbar^2}{ml^2} = \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{a_0}{l} \right)^2, \quad (3.55)$$

čia e – elementarusis krūvis; $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ – Boro radiusas; $\frac{e^2}{a_0} = 27 \text{ eV}$. tuomet

energijos intervale kT esančią ε_i verčių skaičius S vertintinas lygybe:

$$S = \frac{kT}{\Delta\varepsilon} = \frac{kT \text{ eV}}{27 \text{ eV}} \left(\frac{l}{a_0} \right)^2. \quad (3.56)$$

Tarę, kad T – kambario temperatūra, o $l = 1 \text{ cm}$, randame $S \sim 10^{13}$. Taigi (3.51) – (3.53) sumose yra milžiniškas reikšmingų dėmenų skaičius, todėl sumos dideliu tikslumu gali būti pakeistos integralais:

$$\sum_{\varepsilon_i} (\dots) g_0(\varepsilon_i, \psi) \rightarrow \int (\dots) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.57)$$

čia $g(\varepsilon) d\varepsilon$ – būsenų skaičius, tenkantis energijos intervalui $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$. Funkcija $g(\varepsilon)$ (ji priklauso ir nuo išorinio parametro) vadinama būsenų tankio funkcija. Panaudodami (3.57) keitinį, (3.51) – (3.53) perrašome šitaip:

$$\overline{N} = \int \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + \eta}, \quad (3.58)$$

$$\lambda = -kT \eta \int g(\varepsilon) \ln \left(1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) d\varepsilon, \quad (3.59)$$

$$\overline{E} = \int \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + \eta}. \quad (3.60)$$

(3.58) – (3.60) matematiškai gerokai paprastesnės, negu (3.51) – (3.53). Be to, skaičiuojant sumas būtina žinoti visą dalelės energijos spektrą, o integruojant –

tik vieną funkciją $g(\varepsilon)$. Deja, ši funkcija, kaip ir energijos spektras, bendruoju atveju nėra žinomi.

(3.58) – (3.60) integruojama visais ε , kuriems yra galimų būsenų, t.y., visose srityse, kuriose $g(\varepsilon) \neq 0$. Šitai ir apibrėžia (3.58) – (3.60) integralų režius.

3.5. Kvantinių dujų būsenų tankio funkcija

Pagal praeitame skirsnyje suformuluotą prielaidą kvantinių dujų daleles laikome laisvomis, todėl bet kurios dalelės, kurios koordinatė ir judesio kiekis yra iš elementaraus intervalo $\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}$; $\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}$, erdvinį laisvės laipsnių nulemtas būsenų skaičius išreiškiamas (3.17) dydžiu. Susiesime šį būsenų skaičių su elementariu dalelės energijos intervalu. Kadangi neperiodinio išorinio lauko nėra, tai dalelės energija nepriklauso nuo \vec{r} , taip pat laikysime, kad ji nepriklauso ir nuo sukininių būsenų. Tuomet

$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{p}) \quad (3.61)$$

Tokiomis sąlygomis energijos intervalas vienareikšmiai susietas tik su judesio kiekio intervalu. Vadinasi, dalelės judesio kiekio intervalui $\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}$ tenkantis būsenų skaičius, kai dalelės koordinatės bet kokios ir sukininė būsena bet kokia, gaunamas (3.17) suintegravus erdvinėmis koordinatėmis ir padauginus iš sukininių būsenų, kurių yra $2s+1$ (s – dalelės sukinio vertė \hbar vienetais), skaičiaus. Taigi $\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}$ intervalui tenka

$$\frac{(2s+1)V}{h^3} d^3 p \quad (3.62)$$

būsenų; čia V – sistemos tūris. Jeigu sistema izotropinė, tai ε priklauso tik nuo judesio kiekio didumo, $\varepsilon = \varepsilon(p)$. Tuomet, $d^3 p$ išreiškę sferinėje koordinačių sistemoje, $d^3 p = p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, ir (3.62) suintegravę judesio kiekio kryptimis (kampais ϑ ir φ), randame būsenų, tenkančių judesio kiekio didumo intervalui $p, p + dp$ skaičių:

$$\frac{4\pi(2s+1)Vp^2}{h^3} dp. \quad (3.63)$$

Kadangi $dp = \frac{dp}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{1}{v} d\varepsilon$ (v - dalelės greitis), tai matome, jos (3.63) vienareikšmiai susietas su energijos intervalu $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$. Padalinę (3.63) iš $d\varepsilon$, randame būsenų skaičių, tenkanti vienetiniam energijos intervalui, t.y., būsenų tankio funkciją:

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi(2s+1)Vp^2(\varepsilon)}{h^3v(\varepsilon)}. \quad (3.64)$$

Išreikštas (3.64) pavidalas priklauso nuo dispersijos dėsnio, t.y., nuo sąryšio $\varepsilon = \varepsilon(p)$ pavidalo. Tarus, kad $\varepsilon = p^2/2m$, vietoj (3.64) turime:

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi(2s+1)V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (3.65)$$

Šiuo atveju leistinos visos būsenos, kurių $0 \leq \varepsilon \leq \infty$.

3.6. Silpnai išsigimusios kvantinės dujos

(3.58) – (3.60) integralai bendruoju atveju neišreiškiami baigtiniu skaičiumi elementariųjų funkcijų. Jie gali būti suintegruoti tik skaitmeniškai. Skaitmeniniai rezultatai priklausytų nuo daugelio parametrų - \bar{N}, T, ψ - todėl būtų nevaizdūs. Todėl nagrinėsime ribinius atvejus, kuriems pointegrines funkcijas galima išreikšti paprasčiau ir gauti analizinius rezultatus.

Kai dujos silpnai išsigimę, vidutinės užpildos išraiška nusakoma (3.50) lygybe. Tuomet pagal (3.58) cheminio potencialo apskaičiavimo lygtis šitokia:

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \left(1 - \eta e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \right) d\varepsilon, \quad (3.66)$$

čia $g(\varepsilon)$ reiškia (3.65) lygybe. (3.66) dešiniąją pusę perrašome šitaip:

$$\bar{N} = e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} g(\varepsilon) d\varepsilon - \eta e^{\frac{2\mu}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT/2}} g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.67)$$

Čia

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} g(\varepsilon) d\varepsilon = a(T).$$

yra kvantinių dujų dalelės, vaizduojamos materialiuoju tašku, statistinė suma, išreikšta integralu pagal 3.4 skirsnio taisyklės. $a(T)$ yra $(2s+1)$ kartų didesnė už (3.13) lygybe išreikštą statistinę sumą, nes apskaičiuojant pastarąją sukininių būsenų nebuvo paisoma. Dabar (3.67) perrašome šitaip:

$$\bar{N} = a(T)e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 - \eta \frac{a(\frac{T}{2})}{a(T)} e^{\frac{\mu}{kT}}\right). \quad (3.68)$$

Gautoji cheminio potencialo lygtis parašyta mažo dydžio pirmosios eilės tikslumu, todėl prasmę turi ne tikslus tos lygties sprendinys, o tik sprendinys, kurio tikslumas toks kaip ir lygties. Todėl (3.68) lygtį sprendžiame nuoseklaus artėjimo (iteracijų) metodu: žemiausios eilės (nulinį) artinį randame lygtyje praleidę mažą dėmenį, patikslintą sprendinį apskaičiuojame į mažąjį dėmenį įrašę žemesnės eilės sprendinį ir t.t. (3.68) lygtyje mažas dėmuo yra skliaustų antrasis dėmuo, todėl nulinis artinys

$$(e^{\frac{\mu}{kT}})^{(0)} = \frac{\bar{N}}{a(T)}. \quad (3.69)$$

Matome, kad šis artinys atitinka klasikinį artinį. Įrašę (3.69) į lygtyje praleistą dėmenį, randame pirmojo patikslinimo sprendinį

$$(e^{\frac{\mu}{kT}})^{(1)} = \frac{\bar{N}}{\bar{N}a(\frac{T}{2})} = \frac{\bar{N}}{a(T)} \left(1 + \eta \frac{\bar{N}a(\frac{T}{2})}{a^2(T)}\right). \quad (3.70)$$

(3.70) nuo (3.69) skiriasi pirmosios eilės mažu dydžiu. Jei (3.70) įrašytume į (3.68) lygties mažąjį dėmenį, tai surastasis sprendinys nuo klasikinio artinio skirtųsi jau ir antrosios eilės mažu dydžiu, t.y., viršytų tikslumą, kuriuo yra parašyta lygtis. Vadinasi (3.70) yra (3.68) tikslumą atitinkantis sprendinys. Todėl silpnai išsigimusių kvantinių dujų

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{\bar{N}}{a(T)} \left(1 + \eta \frac{\bar{N}a(\frac{T}{2})}{a^2(T)}\right). \quad (3.71)$$

Nustatysime eksperimentu kontroliuojamą sąlygą, kuriai esant dujos yra silpnai išsigimusios. Kad taip būtų, (3.71) dešinės pusės skliaustų antrasis dėmuo turi būti mažas lyginant su vienetu, t.y., turi galioti

$$\frac{\bar{N}a(\frac{T}{2})}{a^2(T)} \ll 1. \quad (3.72)$$

Čia įrašę $a(T)$ turime

$$\frac{\bar{N}h^3}{8(2s+1)V(\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \cdot V \ll 1,$$

arba

$$kT \gg \frac{h^2}{2m} \left(\frac{1}{(2s+1)(2\pi)^2} \frac{\bar{N}}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.73)$$

Matome, kad dujos išsigimsta tuo silpniau, kuo aukštesnė temperatūra esant pastoviam dalelių tankiui \bar{N}/V , arba kuo mažesnis tankis pastovios temperatūros sąlygomis. Tai visiškai suprantama, mat tapatumo kvantinis reiškiny yra tada, kai dalelių banginės funkcijos persikloja. Laisvos dalelės banginė funkcija yra De Broilio bangos ilgio λ_B matmenų. Kadangi λ_B atvirkščiai proporcingas dalelės greičiui, tai aukštėjant T , λ_B mažėja, o esant pastoviam tankiui vidutinis atstumas tarp dalelių nekinta. Dėl to ir mažėja banginių funkcijų persiklojimo galimybė. Aišku, kad analogiška padėtis susidaro mažėjant tankiui, o λ_B išliekant pastoviam.

(3.73) dešinioji pusė, padalinta iš Bolcmano konstantos k , apibrėžia termodinaminę temperatūrą T_0 , kurią turi žymiai viršyti sistemos temperatūra, kad sistema būtų silpnai išsigimusi. Pvz., elektronams, kurių tankis 10^{15} cm^{-3} , o $m = m_0$ – laisvo elektrono masė, $T_0 = 0.2 \text{ K}$. Puslaidininkio InSb 300 K temperatūroje elektrono efektinė masė maždaug 100 kartų mažesnė už m_0 , todėl $T_0 \cong 20 \text{ K}$. Abiem šiais atvejais kambario temperatūroje elektronai yra silpnai išsigimusios dujos. Tačiau jei elektronų tankis 10^{16} cm^{-3} , minėto puslaidininkio elektronai kambario temperatūroje jau nebus silpnai išsigimusiomis dujomis.

Išreikšime silpnai išsigimusių dujų energiją termodinamine temperatūra ir tūriu. Vietoj (3.60) dabar turime

$$\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon \cdot g(\varepsilon) \cdot e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \cdot (1 - \eta e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}) d\varepsilon = e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot b(T) \cdot (1 - \eta \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot \frac{b(\frac{T}{2})}{b(T)}), \quad (3.74)$$

čia

$$b(T) = \int_0^\infty \varepsilon \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.75)$$

Pasinaudoję $g(\varepsilon)$ (3.65) išraiška ir (3.75) suintegravę dalimis, randame

$$b(T) = \frac{3}{2} kT a(T). \quad (3.76)$$

(3.74) dešinėsios pusės antrasis dėmuo (3.73) sąlygomis yra mažas, todėl jame $e^{\frac{\mu}{kT}}$ turi būti reiškiamas (3.69) lygybe (be kvantinės pataisos), tuo tarpu

prieš skliaustus esantis daugiklis – (3.71) lygybe. Įrašę šias išraiškas, pasinaudoję (3.76) lygybe ir sudaugindami dvinarius palikę tik pirmosios eilės mažus dydžius, turime

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} k T \left(1 + \frac{1}{2} \eta \frac{\bar{N} a \left(\frac{T}{2} \right)}{a^2(T)} \right) = \frac{3}{2} \bar{N} k T \left(1 + \eta \frac{\bar{N} h^3}{16 V (2s+1) (\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \right). \quad (3.77)$$

(3.77) dešiniojoje pusėje matome, kad, nepaisant kvantinės pataisos, dujų energija sutampa su idealiųjų dujų energija, kaip ir turi būti. Kvantinė pataisa priklauso nuo dalelių sukinio ir fermionams ($\eta=1$) ji padidina, o bozonams ($\eta=-1$) sumažina sistemos energiją. Kadangi dalelės nesąveikauja nuo atstumo tarp dalelių priklausančiomis jėgomis, tai fermionų energijos padidėjimą galime suprasti tik kaip tariamos stūmos atsiradimą. Tuo tarpu bozonams tapatumo kvantinis reiškiny – tarsi traukos tarp dalelių atsiradimas.

Iš (3.77) plaukia, kad silpnai išsigimusių kvantinių dujų izochorinė šiluminė talpa C_V silpnai priklauso nuo temperatūros ir, lyginant su klasikiniu artiniu, yra mažesnė fermionams, bei didesnė bozonams.

Dar apskaičiuosime dujų didįjį termodinaminį potencialą. Dabar (3.59) logaritmo argumentas nuo 1 skiriasi mažu dydžiu, kurio laipsniais ir skleidžiame logaritmą. Pasinaudoję skleidiniu

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2} x^2 + \dots,$$

jame paliekame du pirmuosius dėmenis, nes įrašę (3.59) išraiškoje tik pirmąjį dėmenį, gautume klasikinį artinį. Taigi randame

$$\lambda = -k T e^{\frac{\mu}{kT}} a(T) \left(1 - \frac{1}{2} \eta e^{\frac{\mu}{kT}} \frac{a\left(\frac{T}{2}\right)}{a(T)} \right). \quad (3.78)$$

Išreikšime λ termodinamine temperatūra ir dalelių tankiu. Šalindami μ iš (3.78), kaip ir reikšdami \bar{E} , mažajame dėmenyje cheminį potencialą reiškiame pagal (3.69), o bendrajame daugiklyje – pagal (3.71). Palikę tik pirmosios eilės kvantines pataisas, gauname

$$\lambda = -k T \bar{N} \left(1 + \frac{1}{2} \eta \frac{\bar{N} a \left(\frac{T}{2} \right)}{a^2(T)} \right). \quad (3.79)$$

Pagal (2.171) dujų slėgis

$$p = - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right)_{T\mu}. \quad (3.80)$$

Turėdami dėmesyje bendrąją λ išraišką (3.59) ir $g(\epsilon)$ (3.65), matome, kad

$$V \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right)_{T\mu} = \lambda. \quad (3.81)$$

Beje, įrodoma, kad (3.81) galioja ne tik kvantinėms dujoms, bet yra universalus sąryšis. Taigi

$$pV = -\lambda \quad (3.82)$$

taip pat universali lygybė. Į (3.82) įrašę (3.79), randame sandaugos pV išraišką termodinamine temperatūra silpnai išsigimusioms kvantinėms dujoms:

$$pV = \bar{N}kT \left(1 + \frac{1}{2} \eta \frac{\bar{N}a \left(\frac{T}{2} \right)}{a^2(T)} \right). \quad (3.83)$$

Matome, kad fermionų slėgis didesnis, o bozonų – mažesnis, negu tuos pačius V , \bar{N} ir T turinčių klasikinių dujų, todėl tapatumo reiškinių interpretacija, išplaukianti iš (3.83), yra lygiai ta pati, kokia suformuluota aptariant energijos vidurkį.

3.7 Išsigimusios Fermio dujos

Išsigimusių Fermio dujų ir Bozės dujų savybės gana skirtingos, todėl šiomis sąlygomis jos nagrinėjamos atskirai.

Pirmiausia išnagrinėsime fermionų vidutinės užpildos (3.29) priklausomybę nuo energijos. Kadangi būsenų tankio funkcija $g(\epsilon)$ (3.65) proporcinga tūriui, tai iš cheminio potencialo apskaičiavimo lygties (3.58) plaukia, kad kvantinių dujų cheminis potencialas yra dalelių tankio n ir termodinaminės temperatūros T funkcija, $\mu = \mu(n, T)$. Nustatysime μ ženklą, kai $T \rightarrow 0$. (3.49) sąryšyje, nusakančiame klasikinio artinio μ , matyti, kad turi būti $\mu < 0$. Įrodysime, kad tam tikroje temperatūroje $T = T_1$ cheminis potencialas keičia ženklą ir pastovaus tankio sąlygomis žeminant temperatūrą, išlieka teigiamuoju dydžiu, t.y., $\mu > 0$, kai $T < T_1$. Jeigu μ keičia ženklą pereinant tašką $T = T_1$, vadinasi μ , kai $T = T_1$, lygus nuliui. Apskaičiuosime T_1 .

Iš (3.58) plaukia

$$n = \int_0^{\infty} \frac{q_1(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} + 1}, \quad (3.84)$$

čia $g_1(\varepsilon) = g(\varepsilon)/V$. Pakeitę integravimo kintamąjį $\frac{\varepsilon}{kT_1} = x$ ir turėdami dėmesyje tai,

kad $q_1(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$, randame

$$n = (kT_1)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{g_1(x) dx}{e^x + 1}. \quad (3.85)$$

Iš (3.85)

$$kT_1 = \left(\frac{n}{I} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.86)$$

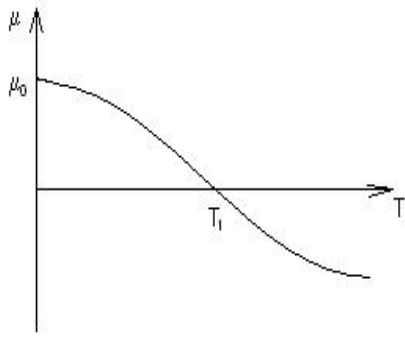
čia I žymi (3.58) dešinėsios pusės integralą. Taigi egzistuoja vienareikšmis (3.85) sprendinys $T = T_1$, kuomet $\mu = 0$. Beje, T_1 tris kartus aukštesnė už praeitame skirsnyje apibrėžtą T_0 . Apskaičiuosime μ dalinę išvestinę termodinamine temperatūra, kai $T = T_1$. Tuo tikslu (3.58) lygybės, padalintos iš V , abi puses diferencijuojame temperatūra pastovaus tankio sąlygomis. Atsižvelgę į tai, kad $\mu = 0$, kai $T = T_1$, ir kad tankio išvestinė, kai jis pastovus, lygi nuliui, turime

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_n = 0 = - \int_0^{\infty} \frac{g_1(\varepsilon) e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} \left(-\frac{\varepsilon}{kT_1^2} - \frac{1}{kT_1} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n \Big|_{T=T_1} \right) d\varepsilon}{(e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} + 1)^2}.$$

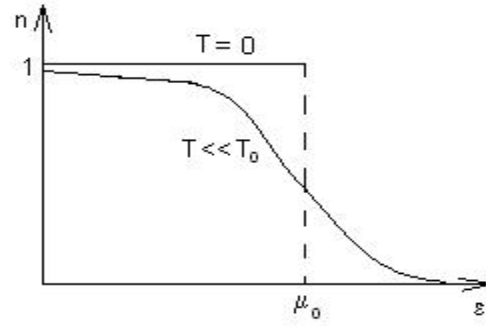
Iš šios lygybės randame

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n \Big|_{T=T_1} = - \frac{\int_0^{\infty} \frac{g_1(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{T_1} e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} d\varepsilon}{(e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} + 1)^2}}{\int_0^{\infty} \frac{g_1(\varepsilon) e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} d\varepsilon}{(e^{\frac{\varepsilon}{kT_1}} + 1)^2}} < 0. \quad (3.87)$$

Neigiamasis išvestinės ženklas $T = T_1$ sąlygomis reiškia, kad μ yra didesnis už savo vertę $\mu(n, T_1) = 0$, kai T nykstamai mažai žemesnė už T_1 . Kadangi $\mu = 0$ tik vienai vienintelei $T = T_1$, plaukia, kad μ , tapęs teigiamuoju, kai $T < T_1$, pastovaus tankio sąlygomis žemėjant T , nepakeičia ženklo ir netampa lygiu nuliui iki pat $T = 0$. Vadinasi fermionų sistemos μ , kai $T = 0$, yra teigiamasis dydis: $\mu(n, 0) \equiv \mu_0 > 0$. (4 pav.).



4 pav.



5 pav.

Dabar (3.29) išraiškoje matome, kad, kai $T \rightarrow 0$, visiems $\varepsilon < \mu_0$ vidutinė užpilda $\bar{n}(\varepsilon) = 1$, o visiems $\varepsilon > \mu_0$ vidutinė užpilda $\bar{n}(\varepsilon) = 0$. Taške $\varepsilon = \mu_0$ turime $\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{2}$.

Taigi, kai $T = 0$, visos būsenos, kurių energijos mažesnės už μ_0 , visiškai užpildytos, o būsenos, kurių energijos didesnės už μ_0 - uščios (5 pav.). Ribinė energijos vertė $\varepsilon_F = \mu_0$ vadinama Fermio energija.

Apskaičiuosime Fermio energiją. Taikydami (3.58) $T = 0$ sąlygomis, turime

$$\bar{N} = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.88)$$

nes srityje $\varepsilon > \varepsilon_F$ pointegralinė (3.58) funkcija lygi nuliui. Tai bendra ε_F apskaičiavimo lygtis, tinkanti ne tik (3.65) pavidalo būsenų tankio funkcijai. Į (3.88) įrašę (3.65) ir suintegravę, randame

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi(2s+1)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.89)$$

Matome, kad Fermio energija didėja, didėjant dalelių tankiui. Tai gana bendras rezultatas, nesusijęs su konkrečia būsenų tankio funkcijos priklausomybe nuo energijos. Iš tikrųjų, tankio n didėjimas gali rasti arba dėl to, kad mažėja tūris, nesikeičiant vidutiniam dalelių skaičiui \bar{N} , arba todėl, kad didėja \bar{N} esant pastoviam tūriui. Pirmuoju atveju, dėl nuotolio tarp energijos lygmenų didėjimo, mažėja apibrėžtam energijos intervalui tenkančių būsenų skaičius (šitai parodyta būsenų tankio funkcijos išraiškoje (3.64) daugikliu V). Kadangi ε_F turi toks energijos intervalas, kuriame būtų tiek būsenų, kiek sistemoje dalelių (5 pav.), tai aišku, kad mažėjant tūriui turi didėti ε_F . Jei pastovaus tūrio sąlygomis didėja \bar{N} , tai apibrėžtam energijos intervalui tenkančių būsenų skaičius nekinta, bet padidėjus dalelių skaičiui, energijos intervale ε_F atitinkamai turi padidėti ir

būsenų skaičius, taigi ir šiuo atveju turi padidėti ε_F . Kad ε_F priklauso nuo dalelių tankio, o ne nuo V ir \bar{N} atskirai – kvantinių dujų, kurios nėra neperiodiniame išoriniame lauke, savybė. Fermio energijos funkcinė priklausa nuo n nulemta būsenų tankio funkcijos priklausa nuo energijos. Parabolinio dispersijos dėsnio atveju $\varepsilon_F \sim n^{\frac{2}{3}}$, neparaboliniame dispersijos dėsniai ta priklausomybė gali būti sudėtingesnė.

Apibrėšime temperatūrą T_0 lygybe

$$T_0 = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{3n}{4\pi(2s+1)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.90)$$

Ši T_0 yra 2.4 karto aukštesnė už praeitame skirsnyje (3.73) sąryšio dešiniaja puse apibrėžtą temperatūrą T_0 . Stipriose nelygybėse, kokia, pvz., yra (3.73), tas dviejų T_0 skirtumas nėra esminis, todėl toliau T_0 žymėsime (3.90) lygybe apibrėžtą termodinaminę temperatūrą.

Išnagrinėsime atvejį, kai $T \ll T_0$. Vėliau matysime, kad šiomis sąlygomis fermionų cheminis potencialas artimas μ_0 , todėl, analizuodami vidutinės užpildos priklausą nuo energijos, μ pakeičiame μ_0 . Kadangi $\mu_0 = kT_0$, tai vidutinė užpilda,

kai $\varepsilon = 0$, lygi $\left(e^{\frac{T_0}{T}} + 1 \right)^{-1}$ ir tik nežymiai mažesnė už 1. Energijai didėjant, $\bar{n}(\varepsilon)$

mažėja, bet iki Fermio energijos išlieka artima 1. Kai $\varepsilon > \varepsilon_F$, didėjant ε vidutinė užpilda pradeda sparčiai (eksponentiškai) mažėti (5 pav.), todėl užpildoms virš Fermio energijos galima taikyti klasikinį artinį ($\bar{n} \ll 1$). Tačiau dalelių, kurios yra būsenų virš Fermio energijos, skaičius

$$\bar{N}_> = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \bar{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

dėl eksponentiškai mažos pointegralinės funkcijos, yra žymiai mažesnis už dalelių, užimančių būsenas iki Fermio energijos, skaičių

$$\bar{N}_< = \int_0^{\varepsilon_F} \bar{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Aišku, kad sistemos savybės lemia pastarosios dalelės, o joms klasikinis artinys negalioja. Todėl $T \ll T_0$ sąlygomis esanti fermionų sistema vadinama stipriai išsigimusia. Kai $T = 0$, dalelių, kurių būsenos būtų aprašomos klasikiniu

artiniu išvis nėra, todėl $T=0$ sąlygomis esanti sistema vadinama visiškai išsigimusia.

Apskaičiuosime stipriai išsigimusių Fermio dujų charakteristikas. Pirmiau pertvarkysime integralą

$$I_\nu = \int \frac{\varepsilon^\nu d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1},$$

kuriuo, $\nu = \frac{1}{2}$, išreiškiamas vidutinis dalelių skaičius (3.58) ir kai $\nu = \frac{3}{2}$ – vidutinė energija (3.60). Apibrėžę bedimensinį integravimo kintamąjį $x = (\varepsilon - \mu)/kT$ ir suskaldę integravimo intervalą, turime

$$I_\nu = kT \left(\int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 \frac{(\mu + kT_x)^\nu}{e^x + 1} dx + \int_0^\infty \frac{(\mu + kT_x)^\nu}{e^x + 1} dx \right). \quad (3.91a)$$

Pirmajame (3.91a) integrale keičiam $x \rightarrow -x$ ir, pasinaudoję lygybe

$$\frac{1}{e^{-x} + 1} = 1 - \frac{1}{e^x + 1}$$

bei iškėlę μ^ν prieš integralus, I_ν (3.91a) perrašome šitaip:

$$I_\nu = kT\mu^\nu \left(\int_0^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 - \frac{kT}{\mu}\right)^\nu dx + \int_0^\infty \frac{\left(1 + \frac{kT}{\mu}x\right)^\nu}{e^x + 1} dx - \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{\left(1 - \frac{kT}{\mu}x\right)^\nu}{e^x + 1} dx \right). \quad (3.91b)$$

Jau minėjome, kad $T \ll T_0$ sąlygomis μ artimas μ_0 , todėl trečiojo (3.91b) integralo viršutinis rėžis yra $\frac{T_0}{T} \gg 1$. Pointegralinė šio integralo funkcija apatiniame rėžyje lygi 0.5, o, kai $x > \frac{\mu}{kT}$, dėl vardiklyje esančios e^x , toji funkcija eksponentiškai

maža, lyginant su 1. Todėl $e^{\frac{T_0}{T}}$ dydžio tikslume šio integralo viršutinį rėžį galime pakeisti begaliniu. Dar suintegravę pirmąjį integralą, vietoj (3.91b) turime

$$I_\nu = kT\mu^\nu \left(\frac{\mu}{(\nu+1)kT} + \int_0^\infty \frac{\left(1 + \frac{kT}{\mu}x\right)^\nu - \left(1 - \frac{kT}{\mu}x\right)^\nu}{e^x + 1} dx \right). \quad (3.92)$$

(3.92) integrale, dėl vardiklyje esančios e^x , įnašas visų $x \geq \frac{\mu}{kT}$ eksponentiškai mažas. Taigi integralo vertę lemia sritis $\frac{kT}{\mu}x < 1$. Todėl pointegralinės funkcijos skaitiklį skleidžiame $\frac{kT}{\mu}x$ laipsnių eilute:

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{kT}{\mu}x\right)^{\nu} - \left(1 - \frac{kT}{\mu}x\right)^{\nu} &= 1 + \nu \frac{kT}{\mu}x + \frac{\nu(\nu-1)}{2} \left(\frac{kT}{\mu}x\right)^2 + \dots - \\ &- \left(1 - \nu \frac{kT}{\mu}x + \frac{\nu(\nu-1)}{2} \left(\frac{kT}{\mu}x\right)^2 \dots\right) = 2\nu \frac{kT}{\mu}x + \dots \end{aligned} \quad (3.93)$$

(3.93) skleidinyje pirmasis neparašytas dėmuo proporcingas $\left(\frac{kT}{\mu}x\right)^3$. Toliau trečiosios ir aukštesnių eilių mažų dydžių nepaisysime. Taigi antrosios eilės mažų dydžių imtinai tikslumu, (3.93) skleidinys išreiškiamas dešinėsios pusės pirmuoju dėmeniu, o tuo artiniu

$$I_{\nu} = kT\mu^{\nu} \left(\frac{\mu}{(\nu+1)kT} + 2\nu \frac{kT}{\mu} \frac{\pi^2}{12} \right), \quad (3.94)$$

čia pasinaudota lygybe

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12}.$$

Padalinę (3.58) abi puses iš $2\pi(2s+1)V(2m)^{\frac{3}{2}}h^{-3}$, t.y., iš $g(\epsilon)$ (3.65) pastoviojo daugiklio, bei turėdami dėmesyje tai, kad $\mu_0 = \epsilon_F$ išreiškiamas (3.89) lygybe, randame cheminio potencialo lygtį

$$\frac{2}{3}\mu_0^{\frac{3}{2}} = I_{\frac{1}{2}} = \frac{2}{3}\mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right). \quad (3.95)$$

(3.95) lygtis rasta antrosios eilės mažų dydžių tikslumu, tad turime rasti ir lygties tikslumą atitinkantį sprendinį. Čia taikome jau naudotą iteravimo metodą. Turėdami dėmesyje tai, kad mažas dėmuo yra (3.95) dešinėsios pusės skliaustų antrasis dėmuo, matome, cheminio potencialo nulinis artinys sutampa su μ_0 , t.y. $\mu^{(0)} = \mu_0$. Patikslintam sprendiniui randame šitokią išraišką:

$$\mu^{(1)} = \frac{\mu_0}{\left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right)^{\frac{2}{3}}} = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right) = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right) \quad (3.96)$$

$\mu^{(1)}$ nuo $\mu^{(0)}$ skiriasi antros eilės mažu dydžiu, todėl jis atitinka pasirinkto tikslumo stipriai išsigimusių Fermio dujų cheminį potencialą. Kaip jau esame tarę, μ , kai $T \ll T_0$, mažai skiriasi nuo μ_0 .

Stipriai išsigimusių Fermio dujų energija išreiškiama lygybe

$$\bar{E} = \bar{N} \frac{3}{2\mu_0^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{3}{2}} = \bar{N} \frac{3}{5\mu_0^{\frac{3}{2}}} \mu^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{15\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right). \quad (3.97)$$

Čia skliaustuose esantis antrasis dėmuo yra mažas dydis, todėl jame vietoj μ turi būti įrašytas μ_0 . Bendrajame daugiklyje esantis μ turi būti reiškiamas (3.96) lygybe. Sudauginę dvinarius ir palikę neaukštesnės kaip antrosios eilės mažus dydžius, turime

$$\bar{E} = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right) = \frac{3}{5} \bar{N} k T_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right). \quad (3.98)$$

Vidutiniškai vienai dalelei tenkanti energija

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{E}}{\bar{N}} = \frac{3}{5} k T_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right) = \bar{\varepsilon}(n, T), \quad (3.99)$$

o izochorinė šiluminė talpa

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2} \bar{N} k \frac{T}{T_0}. \quad (3.100)$$

Šiose išraiškose matome, kad stipriai išsigimusių dujų charakteristikos labai skiriasi nuo klasikinių artinių numatomų. Pvz., vienai dalelei tenkanti vidutinė energija nėra vien termodinaminės temperatūros funkcija, bet priklauso ir nuo dalelių tankio, izochorinė šiluminė talpa nėra pastovi ir artėja prie nulio, kai $T \rightarrow 0$, kaip ir turi būti pagal trečiąją termodinamikos dėsnį.

Pagal (3.90) $T_0 \sim m^{-1}$, todėl $C_V \sim m$. Šis faktas gali būti panaudotas fermiono efektinei masei nustatyti, kai žinomos eksperimentinės C_V vertės:

$$m_{ef} = m_0 \frac{C_{V, \text{exp.}}}{C_{V, \text{teor.}}},$$

čia m_0 - fermiono rimties (teorinė) masė, $C_{v, \text{teor.}}$ - šiluminė talpa, apskaičiuota pagal (3.100).

Suintegravę (3.59) dalimis, kai $g(\varepsilon)$ išreikštas (3.65) lygybe, rasime

$$\lambda = -\frac{2}{3} \bar{E}. \quad (3.101)$$

Beje, ši lygybė galioja ir bozonams. Pasirėmę šia bei (3.82) lygtimis ir (3.98) išraiška, randame, jog stipriai išsigimusių Fermio dujų

$$pV = \frac{2}{5} \bar{N} k T_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right). \quad (3.102)$$

Matome, kad slėgis, kaip ir klasikinių idealiųjų dujų, yra dalelių tankio ir temperatūros funkcija, tačiau neartėja prie nulio, kai pastoviam tankiui esant $T \rightarrow 0$. Taip yra todėl, kad, kai $T \rightarrow 0$, fermionų judėjimas neišnyksta – jų energijos (šiuo atveju tik kinetinės energijos) pasiskirstę intervale tarp 0 ir ε_F .

Matome, kad, kai $T \ll T_0$, Fermio dujų savybės lemia tapatumo reiškiny – jos išsigimę, o kai $T \gg T_0$ – dujos silpnai išsigimę. Todėl T_0 vadinama išsigimimo temperatūra, kuri, priklausomai nuo fermiono masės ir fermionų tankio, gali būti nuo 1 K dalių iki tūkstančių K. Metalų laisvųjų elektronų tankis vertinamas dydžiu 10^{19} cm^{-3} , o elektrono efektinė masė sudaro maždaug 0.1 – 0.01 elektrono rimties masės, todėl išsigimimo temperatūra gali siekti 10^4 K ir daugeliui grynujų metalų 10 – 100 kartų viršyti jų lydymosi temperatūrą. Taigi daugelio metalų laisvieji elektronai iki pat metalų lydymosi temperatūros yra stipriai išsigimusios Fermio dujos.

3.8. Išsigimusios Bozės dujos. Bozės ir Einšteino kondensacija

Matėme, kad Bozės dujų cheminis potencialas negali būti teigiamuoju dydžiu. Šitai lemia tik Bozės dujoms būdingas savybes. Pakartoję veiksmus, kuriuos atlikę Fermio dujoms randame (3.87), bet neapribodami termodinaminės temperatūros vertes, Bozės dujoms turime

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_n = - \frac{\int_0^\infty \frac{g_1(\varepsilon) \frac{\varepsilon-\mu}{kT} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1\right)^2} d\varepsilon}{\int_0^\infty \frac{g_1(\varepsilon) e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1\right)^2} d\varepsilon}. \quad (3.103)$$

Šiuo atveju $\mu < 0$, todėl (3.103) dešinėsios pusės pointegralinės funkcijos neneigiamosios. Taigi Bozės dujų bet kokioje temperatūroje

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_n < 0, \quad (3.104)$$

t.y., cheminis potencialas visada didėja žemėjant temperatūrai. Kadangi μ negali būti teigiamuoju dydžiu, tai didžiausia vertė, kurią jis gali pasiekti didėdamas, yra lygi nuliui. Apskaičiuosime termodinaminės temperatūros vertę $T = T_0$, kuriai esant $\mu = 0$. Čia galime remtis (3.85) pavidalo lygybe, perrašyta bozonams, kurioje T_1 pakeista T_0 . Turime

$$n = (kT_0)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{g_1(x) dx}{e^x - 1}. \quad (3.105)$$

Pasinaudoję lygybe

$$\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} = 1.3\sqrt{\pi},$$

iš (3.105) randame

$$T_0 = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{n}{2.6\pi^{\frac{3}{2}}(2s+1)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.106)$$

Ši ir fermionų T_0 (3.90) išraiškos to paties pavidalo, tik (3.90) skaitinis daugiklis 2.3 karto didesnis už (3.106).

Būdingai bozonų sistemai ${}^4\text{He}$ (jo $s=0$) T_0 gana žema. Pvz., netgi imant skysto ${}^4\text{He}$ tankį $n = 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 3\text{K}$. Tokioje temperatūroje helis yra skystas ir Bozės dujų modelio išvada gali būti tik kokybinė. Tačiau $T_0 \neq 0$ ir egzistuoja temperatūros intervalas $T \leq T_0$, kuriame Bozės dujų cheminis potencialas išlieka lygus nuliui. Jeigu laikytume, kad ir $T \leq T_0$ temperatūroje vidutinis dalelių

skaičius gali būti išreikštas (3.58) integralu, tai dalelių tankį išreikštą (3.105) lygybė, kurioje vietoj T_0 įrašyta T . Tada išeitų, kad žemėjant T , tankis (arba dalelių skaičius) turi mažėti, ko negali būti. Priežastis čia ta, kad $T \leq T_0$ sąlygomis Bozės dujoms (3.51) sumos nebegalima pakeisti integralu. Iš tikrųjų, išskleidę (3.51) sumos kelis pirmuosius dėmenis $T \leq T_0$ sąlygomis, turime

$$\overline{N} = \frac{g_0(\varepsilon_0)}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} + \frac{g_0(\varepsilon_1)}{e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} - 1} + \dots, \quad (3.107)$$

čia ε_0 - žemiausia bozono energija, $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon$ ir t.t. Kai $T \rightarrow 0$, (3.107) dešinėsios pusės antrasis, trečiasis ir t.t. dėmenys, dėl vis didėjančios ε vertės, žemėjant T , sparčiai artėja prie nulio ir riboje išnyksta. Bozės dujų dalelės $\varepsilon_0 = 0$, todėl (3.107) pirmojo dėmens įnašas neapibrėžtas. Kadangi (3.107) lygybė turi galioti ir $T \rightarrow 0$ riboje, plaukia, kad $T \leq T_0$ sąlygomis $\mu = 0$ tik makroskopine prasme. Mikroskopiškai jis gali nebūti lygus nuliui. Nustatysime šią vertę. Temperatūroje, kuomet (3.107) antrojo, trečiojo ir t.t. dėmenų jau galima nepaisyti, turi galioti

$$\overline{N} = \frac{g_0(0)}{e^{\frac{\mu}{kT}} - 1}. \quad (3.108)$$

Iš čia

$$\mu = -kT \ln \left(1 + \frac{g_0(0)}{\overline{N}} \right) = -kT \frac{g_0(0)}{\overline{N}}. \quad (3.109)$$

Tai labai maža μ vertė, kuri makroskopiniame eksperimente negali būti apčiuopta, tačiau mikroskopine prasme tampanti lygia nuliui tik tada, kai $T = 0$. Jeigu (3.109) cheminio potencialo vertę įrašytume (3.107) antrajame, trečiajame ir t.t. dėmenyse, tai tų dėmenų įnašas nepasikeistų, kai $T \rightarrow 0$. Vadinasi, kai Bozės dujų termodinaminė temperatūra $T \leq T_0$ ir žemėja, bozonai pereina į būsenas su lygia nuliui (žemiausia) energija. Šis reiškinys vadinamas Bozės ir Einšteino kondensacija. Taigi Bozės ir Einšteino kondensacijos sąlygomis reikšmingas yra (3.107) pirmasis dėmuo, kuris vienintelis ir telieka, kai $T = 0$. Tuo tarpu (3.58) integrale būsenų, kurių $\varepsilon = 0$, įnašas neatspindimas ($g(\varepsilon) = 0$, kai $\varepsilon = 0$), todėl šis integralas nusako tik tą skaičių dalelių, kurių $\varepsilon > 0$. Dalelės, kurių Bozės ir Einšteino kondensacijos sąlygoms $\varepsilon > 0$, sudaro sužadintąją Bozės dujų sistemę, o dalelės, kurių $\varepsilon = 0$ - Bozės ir Einšteino kondensatą.

Sužadintosios posistemės dalelių skaičius \bar{N}_s išreiškiamas (3.105) lygybe, kurioje T_0 pakeista T :

$$\frac{\bar{N}_s}{V} = 1.3\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.110)$$

Kai $T = T_0$ (makroskopiškai kondensato dar nėra) pagal (3.105)

$$\frac{\bar{N}}{V} = 1.3\sqrt{\pi}(kT_0)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.111)$$

Iš (3.110) ir (3.111) randame

$$\bar{N}_s = \bar{N} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.112)$$

Bozės ir Einšteino kondensacijos sąlygomis visas dalelių skaičius \bar{N} lygus kondensato \bar{N}_k ir sužadintosios posistemės dalelių skaičių sumai, todėl

$$\bar{N}_k = \bar{N} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (3.113)$$

Bozės ir Einšteino kondensacijos sąlygomis dujų energija sutampa su sužadintosios posistemės energija ir išreiškiama šitaip:

$$\bar{E} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \bar{N} \frac{(kT)^{\frac{5}{2}}}{(kT_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{1.3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^x - 1}. \quad (3.114)$$

Pasinaudoję lygybe

$$\int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^x - 1} = \sqrt{\pi},$$

vietoj (3.114) turime

$$\bar{E} = 0.77k\bar{N} \frac{T^{\frac{5}{2}}}{T_0^{\frac{3}{2}}}. \quad (3.115)$$

Pasirėmę (3.112), \bar{E} išreiškiame dar ir šitaip:

$$\bar{E} = 0.77\bar{N}_s kT. \quad (3.116)$$

Matome, kad sužadintoji posistemė tarsi klasikinė sistema: jos vienai dalelei tenkanti energija proporcinga T .

Izochorinė šiluminė talpa pagal (3.115)

$$C_V = 1.9 \cdot k\bar{N} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.117)$$

ir artėja prie nulio, kai $T \rightarrow 0$. Kadangi kondensato dalelės energija lygi nuliui, tai ir jos judesio kiekis taip pat lygus nuliui. Todėl kondensatas neduoda įnašo skaičiuojant Bozės dujų slėgį $T \leq T_0$ sąlygomis. Pasinaudoję (3.82) ir (3.101) lygybėmis, galiojančiomis sužadintajai posistemei, turime

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E}. \quad (3.118)$$

Padalinę šios lygybės abi puses iš V , įrašę (3.115), o po to ir T_0 (3.106) išraišką, randame

$$p = \frac{2}{3} 0.77 k n \frac{T^{\frac{5}{2}}}{T_0^{\frac{3}{2}}} = 7.4(2s+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}. \quad (3.119)$$

Matome, kad kondensacijos sąlygomis Bozės dujų slėgis nepriklauso nuo sistemos dalelių tankio, tačiau išreikštas sužadintosios posistemės dalelių skaičiumi (3.112) įgyja klasikinių idealiųjų dujų slėgio pavidalą:

$$p = 0.51 \cdot n_s kT, \quad (3.120)$$

čia $n_s = \bar{N}_s / V$.

Skystajame ^4He 2.18 K temperatūroje stebimas fazinis virsmas – supertakiosios helio būsenos atsiradimas. Aišku, jog skysčio dalelės sąveikauja ir skysčiui dujų artinys netinka. Vis tik Bozės dujų teorijos numatoma Bozės ir Einšteino kondensacija bent jau kokybiškai prognozuoja panašių fazinių virsmų galimybę bozonų sistemose. Deja, remiantis dujų modeliu neįmanoma apskaičiuoti kondensato entropijos, todėl negalima surasti Bozės ir Einšteino kondensacijos kaip fazinio virsmo charakteristikų.

Matėme, kad, kai $T < T_0$ (3.106), Bozės dujų savybės labai skiriasi nuo klasikinių idealiųjų dujų savybių – Bozės dujos yra išsigimę. Palyginę (3.73) dešiniąją pusę su kT_0 , įsitikiname, kad, kai $T \gg T_0$, Bozės dujos silpnai išsigimę. Todėl temperatūra T_0 (3.106) vadinama Bozės dujų išsigimimo temperatūra.

3.9. Šiluminiai spinduliai

Nagrinėsime pastovioje temperatūroje ir pastovaus tūrio erdvės srityje esanti statistinės pusiausvyros elektromagnetinį lauką. Statistinės pusiausvyros elektromagnetinis laukas nesusidaro tuštumoje. Jis susidaro tik įkaitusioje medžiagoje, kurioje nenutrūkstamai sugeriami ir išspinduliuojami elektromagnetiniai spinduliai. Spindulių sugerties ir išspinduliavimo reiškiniai atsitiktiniai, todėl statistinės pusiausvyros elektromagnetinių spindulių sistema vadinama šiluminiais spinduliais. Medžiaga, sugerianti visų dažnių spindulius, vadinama juodoju kūnu. Pagal Kirchhofo spinduliavimo dėsnį juodasis kūnas gali taip pat ir spinduliuoti visų dažnių spindulius. Nors realiai absoliučiai juodų kūnų nėra, tačiau toliau nagrinėsime šiluminius spindulius juodame kūne. Aišku, kad tokiomis sąlygomis gauti rezultatai yra ribiniai, vienok jie svarbūs analizuojant realių medžiagų sugerties ir spinduliavimo gebas.

Kvantinėje reliatyvistinėje mechanikoje išvedama, kad elektromagnetinis laukas yra kvantinių dalelių, vadinamų fotonais, sistema. Elektromagnetinis spindulys – tai fotonas, turintis sveikąjį sukinį, lygų \hbar . Vadinasi fotonas yra bozonas. Pagal kvantinę mechaniką dalelė, kurios sukinys \hbar , galėtų turėti tris skirtingas sukinines būsenas, tačiau Maksvelio lygtys leidžia tik dvi nepriklausomas fotono sukinines būsenas. Jos vadinamos fotono poliarizuotumais.

Kvantinėje lauko teorijoje, nagrinėjančioje elementariųjų dalelių sąveiką, išvedama, kad, jeigu tam tikroje erdvės srityje, kurios matmenys tokie, kaip fotonų bangos ilgiai, yra tik du fotonai, tai jų sąveika labai silpna. Vaizdžia tariant, jei tie du fotonai greta vienas kito išbūtų vienus metus, tai sąveikaudami jie praleistų tik maždaug vieną sekundę. Tačiau dviejų fotonų sąveika labai ženkliai sustiprėja, jei toje pačioje erdvės srityje yra daug tos pačios būsenos fotonų. Vienok šiluminių spindulių sistemoje pastarasis atvejis nesusidaro, todėl čia fotonų sistemą dideliu tikslumu galime aprašyti kaip Bozės dujas.

Tačiau šiluminiai spinduliai nuo kitų iki šiol išnagrinėtų kvantinių dujų skiriasi tuo, jog jų vidutinis dalelių – fotonų – skaičius pastovaus tūrio ir temperatūros sąlygomis negali būti nepriklausomu dydžiu. Šis skaičius visada susidaro toks, kuris atitinka duotomis sąlygomis esančios sistemos statistinę pusiausvyrą. Pasikeitus tūriui ir temperatūrai, pakis ir tas skaičius. Vadinasi

dabar nebegalime pasinaudoti (3.58) lygybe, kaip lygtimi cheminiam potencialui apskaičiuoti. Dabar jis turi būti surastas remiantis kitais principais. Termodinamikos mokslo šakoje, nagrinėjančioje makroskopinių sistemų pusiausvyrą, įrodoma, kad kiekvienos sistemos, kurios dalelių skaičius fliktuoja dėl vidinių priežasčių, o ne dėl sąveikos su aplinka, pastovaus T ir V sąlygomis stabili pusiausvyra susidaro tik tada, jei cheminis potencialas lygus nuliui. Šią išvadą, bent jau kokybiškai, galima suprasti. Mes laikome, kad šiluminiai spinduliai, kaip ir bet kuri kita statistinėje fizikoje nagrinėjama sistema, yra hamiltoninė. Tokios sistemos energija gali fliktuoti tik dėl sąveikos su aplinka. Kai T ir V pastovūs, pastovi entropija ir slėgio jėgos darbo neatlieka. Tarkime, sistema su aplinka nesąveikauja, bet jos cheminis potencialas nelygus nuliui. Tuomet dėl fliktuojančio fotonų skaičiaus kistų sistemos energija (žiūr. (2.165)), ko negali būti. Taigi $\mu = 0$.

Vadinasi pagal (3.37) šiluminių spindulių sistemos i būsenos vidutinis fotonų skaičius

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}. \quad (3.121)$$

Dažniausiai fotono energija išreiškiama jo dažniu, $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$. Tuomet

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1} \quad (3.122)$$

(3.122) formulę pirmasis 1900 m. sudarė vokiečių fizikas M. Plankas, tuo pačiu įrodęs šiluminių spindulių kvantinę kilmę. Todėl (3.122) dažnai vadinama Planko spindulių formule.

Kadangi čia nagrinėjamų šiluminių spindulių dažniai yra iš begalinio intervalo, tai sistemos charakteristikas paranku reikšti integralais. Tuo tikslu apskaičiuosime fotonų būsenų tankio funkciją $g(\omega)$, t.y., dažnio vienetiniam intervalui tenkančių būsenų skaičių. Remsimės 3.5 skirstinio metodika.

Fotonas – laisva reliatyvistinė dalelė, kurios rimties masė lygi nuliui, todėl iš reliatyvistinės laisvos dalelės energijos išraiškos $\varepsilon = c(p^2 + m^2c^2)^{\frac{1}{2}}$ (c – šviesos greitis tuštumoje) randame fotono dažnio ir judesio kiekio p sąryšį

$$\varepsilon = \hbar\omega = cp \quad (3.123)$$

Matome, kad fotono energija (dažnis) nepriklauso nuo koordinačių ir judesio kiekio krypčių, todėl taikome (3.63) išraišką, kurioje vietoj $2s+1$ įrašyta 2 (dvi fotono poliarizuotumo būsenos):

$$4\pi \frac{2V}{h^3} p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \left(\frac{\hbar}{c}\right)^3 \omega^2 d\omega.$$

Iš čia

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (3.124)$$

Taigi šiluminių spindulių vidutinė energija

$$\bar{E} = g_0 \int_0^\infty \frac{V\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (3.125)$$

didysis termodinaminis potencialas

$$\lambda = kT g_0 \int_0^\infty \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) d\omega \quad (3.126)$$

bei vidutinis fotonų skaičius

$$\bar{N} = g_0 \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (3.127)$$

čia $g_0 = \frac{V}{\pi^2 c^3}$. Visi trys šie integralai apskaičiuojami pakeitus integravimo

kintamąjį $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$. Dar pasinaudoję lygybėmis

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2.4$$

bei (3.126) suintegruvę dalimis, turime

$$\bar{E} = \frac{V\pi^2 (kT)^4}{15(c\hbar)^3}, \quad (3.128)$$

$$\lambda = -\frac{V\pi^2 (kT)^4}{45(c\hbar)^3}, \quad (3.129)$$

$$\bar{N} = 0.24 \frac{V(kT)^3}{(c\hbar)^3}. \quad (3.130)$$

Taigi vidutinis fotonų skaičius, kaip jau ir minėjome, priklauso nuo tūrio ir temperatūros.

Šiluminių spindulių izochorinė šiluminė talpa ir entropija,

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{4\pi^2 V k}{15} \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3, \quad S = - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_v = \frac{4\pi^2 V k}{45} \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3 \quad (3.131)$$

artėja prie nulio, kai $T \rightarrow 0$, kaip ir turėtų būti, nes šiomis sąlygomis išnyksta fotonai (žiūr. (3.130)).

Šiluminių spindulių slėgis

$$p = - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right)_v = \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (c\hbar)^3} \quad (3.132)$$

nepriklauso nuo tūrio ir yra tik temperatūros funkcija, tačiau išreikštas vidutiniu

fotonų tankiu $n = \frac{\bar{N}}{V}$,

$$p = 0.91 \cdot n k T, \quad (3.133)$$

įgyja klasikinių idealiųjų dujų slėgio išraiškos pavidalą. Matome, jog slėgio išraiškos Bozės dujų Bozės ir Einšteino kondensacijos sąlygomis (3.119) ir (3.120) bei šiluminių spindulių (3.132) ir (3.133) yra panašios, o abiejų sistemų cheminiai potencialai lygūs nuliui. Tačiau tai nereiškia, kad šiluminius spindulius, kaip kartais sakoma, galima laikyti Bozės ir Einšteino kondensatu. Šiluminių spindulių fotonai yra įvairių energijų, o fotonas, kaip neturintis rimties masės, su lygia nuliui energija išvis neegzistuoja.

Išanalizuosime (3.125) išraišką. Pointegralinė funkcija kartu su daugikliu g_0 išreiškia fotonų, kurių dažniai iš intervalo $\omega, \omega+d\omega$, energiją

$$dE(\omega) = \frac{g_0 \hbar \omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad (3.134)$$

Tarkime, kad $\hbar \omega \ll kT$. Tuomet (3.134) vardiklį išskleide $\frac{\hbar \omega}{kT}$ laipsnių eilute ir apsiriboję pirmosios eilės mažais dydžiais, randame

$$dE = g_0 k T \omega^2 d\omega. \quad (3.135)$$

Šioje išraiškoje nebėra Planko konstantos. Tai požymis, jog (3.135) atitinka klasikinių artinį. Pirmasis (3.135) 1900 m. sudarė anglų fizikas Dž. V. Reilis, remdamasis elektromagnetinio lauko klasikine samprata. Vėliau 1911 m., nepriklausomai tą formulę sudarė ir anglų fizikas bei astronomas Dž. Džynsas. Todėl (3.135) išraiška vadinama Reilio ir Džynso dėsnio. Taikant šį dėsnį visam dažnių intervalui išeina, kad statistinės pusiausvyros elektromagnetinio lauko energija yra begalinė bet kokioje temperatūroje. Toks nesusipratimas 20 a.

pradžioje buvo vadinamas ultravioletine katastrofa. Dabar matome, kad jokios katastrofos nėra: (3.135) tiesiog netaikytina aukštiesiems dažniams.

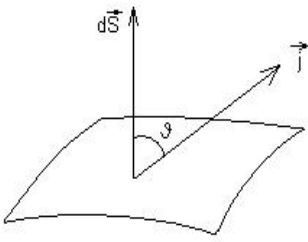
Kai dažniai tokie, jog $\hbar\omega \gg kT$ (aukštieji dažniai), tai (3.134) vardiklyje esančio 1 galime nepaisyti. Tuomet

$$dE(\omega) = g_0 \hbar \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega. \quad (3.136)$$

Nors pastarosios išraiškos forma ir panaši į klasikinę artinį (Bocmano skirstinys, $\hbar\omega = \varepsilon$), vis tik Planko konstantos buvimas toje formulėje yra nuoroda, jog ji aprašo kvantinius reiškinius. Taigi matome, kad šiluminiais spinduliams, kaip ir kitoms iki šiol nagrinėtoms sistemoms, tapatumo kvantinis reiškinys svarbus žemojoje temperatūroje.

Jeigu juodojo kūno paviršius laisvas, tai jis spinduliuoja energiją į aplinką. Aišku, kad būdamas statistinės pusiausvyros, kūnas tiek pat energijos gauna ir iš aplinkos. Juodasis kūnas yra juodas tik žemoje temperatūroje. Įkaities jis švyti stipriau už bet kurią kitą tos pačios temperatūros kūną. Apskaičiuosime energijos kiekį, išspinduliuojamą per vienetinę trukmę ir kūno laisvo paviršiaus vienetinį plotą. Dėl to turime rasti šiluminių spindulių energijos srauto tankį paviršiuje. Kadangi sistema vienalytė ir izotropinė, tai srauto tankis nepriklauso nuo koordinatų ir visomis kryptimis yra vienodas. Tuomet tam tikros krypties srauto tankio didumą paviršiuje galime reikšti lygybe

$$j = c \frac{U}{4\pi}, \quad (3.137)$$



6 pav.

čia U – spindulių energijos erdvinis tankis, $\frac{U}{4\pi}$ – vienetiniu erdvinio kampu pernešamos energijos tankis, c – pernašos greitis (šviesos greitis tuštumoje). Per paviršiaus ploto elementą $d\vec{S}$ per vienetinę trukmę kryptimi \vec{j} pernešamos energijos kiekis lygus $(\vec{j}, d\vec{S}) = j ds \cos \vartheta$. Tuomet per vienetinę trukmę ir paviršiaus vienetinį plotą visomis kryptimis išspinduliuojamas energijos kiekis

$$I = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cdot j \cos \vartheta d\vartheta = \pi j, \quad (3.138)$$

nes j nepriklauso nuo kampų. Iš (3.128) randame

$$U = \frac{\bar{E}}{V} = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (c\hbar)^3}. \quad (3.139)$$

Taigi per vienetinę trukmę ir kūno paviršiaus vienetinį plotą visų dažnių išspinduliuota energija

$$I = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4 \quad (3.140)$$

išreiškia Stefano ir Bolcmano dėsnį $I = \sigma T^4$, nustatytą stebėjimais ir klasikinės termodinamikos metodais. Pagrindinis (3.140) išraiškos rezultatas yra tas, kad iš jos galime rasti Stefano ir Bolcmano konstantos σ išraišką universaliosiomis konstantomis, $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3}$, ko klasikinės termodinamikos metodais padaryti neįmanoma.

(3.134) padalinę iš $4\pi V$ bei padauginę iš $\pi \cdot c$, randame energiją, kuri išspinduliuojama per vienetinę trukmę ir kūno paviršiaus vienetinį plotą spindulių, turinčių dažnius iš intervalo $\omega, \omega + d\omega$:

$$J(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{(2\pi c)^2} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega. \quad (3.141)$$

Šios išraiškos dešiniojoje pusėje dažnį ω išreiškę bangos ilgiu λ , $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, o po to gautąją išraišką padalinę iš $d\lambda$, randame išspinduliuotos energijos kiekį, tenkanti vienetiniam bangos ilgio intervalui

$$J(\lambda) = \frac{(2\pi c)^2 \hbar \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1}. \quad (3.142)$$

(3.142) nusako išspinduliuotos energijos spektrinį pasiskirstymą. Matome, kad išspinduliuotoje energijoje neduoda įnašo spinduliai, kurių $\lambda \rightarrow \infty$ (tuomet $J(\lambda) \sim \lambda^{-4}$), spinduliai, kurių $\lambda \rightarrow 0$ (tuomet $J(\lambda) \sim \lambda^{-5} e^{-\frac{hc}{kT\lambda}} \rightarrow 0$). Taigi apibrėžtoje temperatūroje egzistuoja $\lambda = \lambda_m$, kurio įnašas didžiausias (7 pav.) Rasime λ_m .

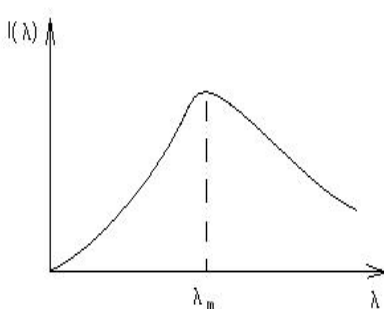
Lygtyje

$$\frac{dJ}{d\lambda} = 0$$

pakeitę $\frac{hc}{kT\lambda_m} = \frac{1}{x}$, randame dydžio x lygtį

$$5 - \frac{1}{x} = 5e^{-\frac{1}{x}},$$

kurios sprendinys $x = 0.201$. Tuomet



7 pav.

$$T\lambda_m = 0.201 \frac{hc}{k} = 0.290 \text{ cm K.} \quad (3.143)$$

Matome, kad pakankamai žemoje temperatūroje kūnas spinduliuos ilgabangius, nematomus, spindulius ir bus juodas. Temperatūrai aukštėjant išspinduliuotos energijos maksimumas slenka trumpesnių bangos ilgių kryptimi ir kūnas pradeda švytėti. Šią (3.143) lygybę išreiškia išvada, XIX a. pabaigoje suformulavo V. Vynas (Vokietija), remdamasis juodojo kūno spinduliuotės stebėjimais. Ta išvada vadinama Vyno postūmio dėsnio. Iš (3.143) plaukia, kad matomojo spektro raudonąją ribą $\lambda = 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ atitinka $T = 3860 \text{ K}$.

Šiuo baigėme nagrinėti dalelių tapatumo kvantinį reiškinį.

3.10. Kietųjų kūnų šiluminės talpos teorija

Nagrinėsime termostate esančius kietuosius kūnus. Dėl kietojo kūno ir aplinkos sąveikos, kietojo kūno atomai neišlieka parimę, o juda apie mechaninės pusiausvyros padėtis: jei kūnas kristalinis – apie kristalo gardelės mazgus, jei amorfinis – apie metastabiliosios pusiausvyros padėtis. Be atomų kietasis kūnas gali turėti ir kitų nepriklausomų posistemių, pvz., metalai – laisvuosius elektronus. Čia mes tirsime tik kietojo kūno atomų, kuriuos laikysime materialiais taškais, judėjimo vaidmenį. Normaliomis sąlygomis klasikinių kietųjų kūnų atomų atsilenkimo nuo mechaninės pusiausvyros padėčių amplitudės yra mažos lyginant su vidutiniu atstumu tarp atomų, todėl judėdamas atomas nepatenka į kito atomo judėjimo sritį, jų banginės funkcijos nepersikloja ir tapatumo kvantinis reiškinys jiems nesvarbus. Kvantinių kristalų atomų atsilenkimo amplitudės netgi žemoje temperatūroje yra tokio pat didumo, kaip ir atstumai tarp atomų, todėl šių medžiagų statistinė teorija sudėtingesnė. Šiame skirsnyje nagrinėsime tik klasikinius kietuosius kūnus, siekdami nustatyti bendrąsias kietųjų kūnų savybes, nepriklausančias nuo atomų rūšies ir to, kristaliniai ar amorfiniai yra kietieji kūnai.

Tarkime, kietojo kūno atomų yra N ir visi jie turi po 3 laivės laipsnius. Atomų Dekarto koordinatės, skaičiuojamas nuo mechaninės pusiausvyros padėčių, pažymėsime x_i , $i = 1, \dots, 3N$. Tuomet kietojo kūno Hamiltono funkciją išreiškiame šitaip:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 + U(x_1, x_2, \dots, x_{3N}), \quad (3.144)$$

čia m_i ženklina atomų mases, $U(x_1, \dots)$ - atomų sąveikos potencinę energiją. Kadangi x_i maži, tai U skleidžiame x_i laipsniu eilute ir skleidinyje apsiribojame pirmaisiais reikšmingais dėmenimis:

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) = U(0) + \sum_{i=1}^{3N} x_i \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} x_i x_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \dots, \quad (3.145)$$

čia „0“ žymi mechaninės pusiausvyros padėti, kurioje $U(x_1, \dots)$ yra minimali, todėl

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 = 0.$$

Pažymėję

$$c_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (3.146)$$

bei potencinę energiją skaičiuodami nuo mechaninės pusiausvyros jos vertės (tada $U(0) = 0$), kietojo kūno Hamiltono funkcijai turime šitokią išraišką:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} c_{ij} x_i x_j. \quad (3.147)$$

Pastebėsime, kad (3.147) išraiškoje esanti potencinė energija yra teigiamoji dvitiesė kintamųjų x_i forma.

Apibrėšime $3N$ koordinačių

$$\eta_i = \sum_{j=1}^{3N} b_{ij} x_j, \quad i = 1, \dots, 3N, \quad (3.148)$$

čia b_{ij} kol kas neapibrėžti tiesinio darinio koeficientai, sudarantys $3N$ stulpelių ir $3N$ eilučių matricą B . Iš (3.148) išreiškę x_j , randame

$$x_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} \eta_j \quad (3.149)$$

Iš algebros žinoma, kad koeficientų a_{ij} matrica $A = B^{-1}$. Kietojo kūno kinetinę energiją išreiškiame koordinatėmis η_i :

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 = \sum_{i,j,k=1}^{3N} \frac{m_i}{2} a_{ij} a_{ik} \dot{\eta}_j \dot{\eta}_k = \sum_{j,k=1}^{3N} \frac{1}{2} \dot{\eta}_j \dot{\eta}_k \sum_{i=1}^{3N} m_i a_{ij} a_{ik}. \quad (3.150)$$

Kadangi koeficientai a_{ij} neapibrėžti, tai pareiklausime, kad galėtų lygybė

$$\sum_{i=1}^{3N} m_i a_{ij} a_{ik} = \delta_{jk} . \quad (3.151)$$

Tuomet kinetinė energija

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 = \sum_{j,k=1}^{3N} \frac{1}{2} \dot{\eta}_j \dot{\eta}_k \delta_{jk} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} \dot{\eta}_j^2 . \quad (3.152)$$

Dabar pertvarkome potencinę energiją:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} c_{ij} x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{3N} c_{ij} a_{ik} a_{jl} \eta_k \eta_l = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{3N} \eta_k \eta_l \sum_{i,j=1}^{3N} c_{ij} a_{ik} a_{jl} . \quad (3.153)$$

(3.151) lygybės duoda $\frac{1}{2} 3N(3N+1)$ nepriklausomų lygčių koeficientams a_{ij} ($3N$ lygčių, kai $j=k$ ir $\frac{1}{2} 3N(3N-1)$ lygčių, kai $j \neq k$, nes sukeitus j ir k naujų lygčių negaunama). Kadangi koeficientų a_{ij} yra $(3N)^2$, tai minėtų lygčių nepakanka. Todėl pareikalausime, kad (3.153) dešinysis daugiklis tenkintų lygybę

$$\sum_{i,j=1}^{3N} c_{ij} a_{ik} a_{jl} = \omega_k^2 \delta_{kl} , \quad (3.154)$$

čia ω_k - kol kas neapibrėžti realūs dydžiai, o jų kvadratas (3.154) dešiniojoje pusėje parašytas todėl, jog potencinė energija yra teigiamas dydis. Iš (3.146) plaukia, kad $c_{ij} = c_{ji}$, todėl (3.154) duoda taip pat $\frac{1}{2} 3N(3N+1)$ nepriklausomų sąryšių. Taigi (3.151) ir (3.154) sudaro $3N(3N+1)$ nepriklausomų lygčių, iš kurių ir nustatoma $(3N)^2$ koeficientų a_{ij} ir $3N$ dydžių ω_k . Pasirėmę (3.154), potencinę energiją išreiškiame šitaip:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} c_{ij} x_i x_j = \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{2} \omega_k^2 \eta_k^2 \quad (3.155)$$

o kietojo kūno Hamiltono funkcija (3.147) – šitaip:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} H_i , \quad H_i = \frac{1}{2} \dot{\eta}_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 \eta_i^2 . \quad (3.156)$$

Matome, kad H_i yra vienmačio harmoninio osciliatoriaus, kurio dažnis ω_i , Hamiltono funkcija. Taigi kietojo kūno atomų posistemė koordinatėse η_i pavaizduota kaip $3N$ vienmačių nepriklausomų harmoninių skirtingų dažnių osciliatorių sistema. Koordinatės η_i , kai koeficientai a_{ij} (tuo pačiu ir koeficientai b_{ij}) nustatomi iš (3.151), (3.154) lygčių, vadinamos normalinėmis koordinatėmis,

o (3.156) osciliatoriai – normaliniais osciliatoriais. Pastebėsime, kad iš $3N$, laisvės laipsnių, vidiniam atomų judėjimui tenka $3N - 6$. Šeši laisvės laipsniai aprašo kietojo kūno slinkimą ir sukimąsi. Tačiau dėl to, kad $3N \gg 6$, ir toliau vietoj $3N - 6$ rašysime $3N$.

(3.148) lygybėje matome, kad normalinės koordinatės yra visų atomų koordinačių tiesinis darinys, taigi jos aprašo atomų kolektyvinį judėjimą. Dėl to ir normaliniai osciliatoriai yra kolektyvinio judėjimo osciliatoriai.

(3.156) artinys vadinamas kietojo kūno harmoniniu artiniu. Šiuo artiniu vienintelė individuali kietojo kūno charakteristika yra jo normalinių virpesių dažnių ω_i spektras. (3.145) skleidinio aukštesnės eilės dėmenys, kurių nepaisėme, vadinami anharmoniniais. Juos galime interpretuoti kaip aprašančius normalinių osciliatorių sąveiką. Harmoninio artinio taikymai rodo, jog jis gerai tinka žemoje temperatūroje. Aukštėjant temperatūrai, didėja atomų virpesių amplitudės, todėl sustiprėja ir anharmoninių dėmenų vaidmuo (žiūrėti 10 uždavinį).

Pasiremsime (3.156) artiniu ir paskaičiuosime kietojo kūno charakteristikas.

1. Klasikinis artinys.

Kietojo kūno energijos statistinis vidurkis

$$\overline{H} = \sum_{i=1}^{3N} \overline{H}_i. \quad (3.157)$$

Remdamiesi 2.6 skirsnio (2.114) formule, vietoje (3.157) turime

$$\overline{H} = 3NkT, \quad (3.158)$$

todėl kietojo kūno šiluminė talpa

$$c_v = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T} \right)_v = 3Nk \quad (3.159)$$

ir, matome, nepriklauso nuo temperatūros. Beje, c_v , kaip ir \overline{H} priklauso tik nuo kietojo kūno atomų skaičiaus ir visiškai nepriklauso virpesių dažnių. (3.159) lygybė išreiškia P. Diulongo ir A. Pti 1819 m. stebėjimo kambario temperatūroje nustatytą dėsnį. Tačiau Diulongo ir Pti dėsnis netinka žemoje temperatūroje ir prieštarauja trečiajam termodinamikos dėsniui. Pastebėsime, kad kietiesiems kūnams eksperimentu nustatoma ne izochorinė, bet izobarinė šiluminė talpa c_p . Tačiau dėl to, kad, kintant temperatūrai kambario temperatūros intervale, kietųjų kūnų tūris kinta nedaug, skirtumas tarp c_p ir c_v nedidelis. Todėl ir toliau

eksperimentu nustatytą kietųjų kūnų šiluminę talpą gretinsime su c_v , kurią teoriškai apskaičiuoti yra paprasčiau.

2. Kvantinis modelis.

Dabar (3.156) kvantuojame. Iš kvantinės mechanikos žinoma, kad vienmačio harmoninio osciliatoriaus, kurio dažnis ω_i , n -tosios kvantinės būsenos energija

$$\varepsilon_{ni} = \hbar\omega_i \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.160)$$

o osciliatoriaus kvantinis skaičius įgyja vertes $n = 0, 1, \dots, \infty$. Kadangi normaliniai osciliatoriai (3.156) artiniu yra nesąveikaujantys, tai, taikydami 2-jo uždavinio rezultatus, kietojo kūno statistinę sumą išreiškiame lygybe

$$Z = a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_{3N}, \quad (3.161)$$

čia a_i - i -jo normalinio osciliatoriaus statistinė suma. Apskaičiuosime ją. Pagal apibrėžimą

$$a_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_{ni}}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}} \right)^n = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}} = \frac{1}{2sh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)}. \quad (3.162)$$

Kietojo kūno laisvoji energija

$$F = -kT \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} F_i, \quad F_i = -kT \ln a_i. \quad (3.163)$$

Pasinaudoję (3.162), randame i -jo normalinio osciliatoriaus laisvąją energiją.

$$F_i = kT \ln \left(2sh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right) \right). \quad (3.164)$$

Pagaliau pagal Gibso ir Helmholco formulę (2.87) apskaičiuojame i -jo normalinio osciliatoriaus vidutinę energiją.

$$\overline{\varepsilon}_i = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_i}{T} \right) = \frac{\hbar\omega_i}{2} cth \frac{\hbar\omega_i}{2kT}. \quad (3.165)$$

Hiperboliniam kotangentui pritaikę lygybę

$$cthx = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = 1 + \frac{2}{e^{2x} - 1},$$

$\overline{\varepsilon}_i$ išreiškiame šitaip:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1}. \quad (3.166)$$

Tuomet kietojo kūno energijos vidurkis

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1}.$$

Šios išraiškos pirmasis dėmuo – kietojo kūno nulinių virpesių ($n=0$ (3.160)) energija. Ji nepriklauso nuo temperatūros, todėl neduoda įnašo skaičiuojant šiluminę talpą. Tad toliau kietojo kūno energiją skaičiuosime nuo nulinių virpesių energijos, t.y., ją reikšime lygybe

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1} \quad (3.168)$$

Šioje atskaitoje

$$\overline{\varepsilon}_i = \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1}. \quad (3.169)$$

Dydis $\hbar \omega_i$ yra i -tojo normalinio osciliatoriaus sužadavimo kvantas (žiūrėti

(3.160)), o (3.169) išraiškoje esantis daugiklis $\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1}$ yra tokio pavidalo,

kaip bozonų sistemos, kurios cheminis potencialas lygus nuliui, vidutine būsenos, kurios energija $\hbar \omega_i$, užpilda. Tuomet $\overline{\varepsilon}_i$ galime interpretuoti, kaip dažniu ω_i apibūdinamos bozonų būsenos energiją. Šie bozonai vadinami fononais (nuo gr. phone - garsas). Fononas – tai kvazidalelė, reiškianti normalinių virpesių sužadavimo kvantą, taigi kietojo kūno atomų kolektyvinio judėjimo sužadavimo kvantą. Naudojant fonono sąvoką kietąjį kūną galime vaizduoti kaip fononų sistemą. Harmoniniu artiniu tai būtų fononinių dujų sistema, o (3.168) reikštų sumą visomis fononų būsenomis. Tik skirtingai nuo įprastųjų Bozės dujų, fononų būsenų skaičius yra baigtinis ir lygus $3N$

(3.168) sumoje yra labai daug dėmenų, tad, netgi ir žinant virpesių spektrą, šios sumos apskaičiavimas būtų labai sudėtingas uždavinys. Todėl toliau aptarsime du ribinius atvejus, kurie nesiremia kietojo kūno individualiu dažnių spektru.

a) Einšteinas modelis. 1906 m. Einšteinas pasiūlė kietąjį kūną vaizduoti kaip Planko spindulių (žiūrėti (3.122)), turinčių vienodus dažnius, sistemą. Pagal šį modelį reikštų, kad (3.168) sumos visi dėmenys vienodi (visi $\omega_i = \omega$), todėl

$$\overline{E} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (3.170)$$

Einšteino modelio šiluminė talpa

$$c_v = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_v = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (3.171)$$

Aukštoje temperatūroje, apibrėžiamoje nelygybėje $kT \gg \hbar\omega$, (3.171) dešiniojoje pusėje palikę tik didžiausius dėmenis, turime $c_v = 3Nk$, t.y., klasikini artinį. Žemoje temperatūroje $kT \ll \hbar\omega$ (3.171) vardiklyje esančio 1 galime nepaisyti. Tuomet

$$c_v = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (3.172)$$

Iš šios išraiškos plaukia, kad $c_v \rightarrow 0$, kai $T \rightarrow 0$. Dėl (3.172) esančio eksponentinio daugiklio ir visos c_v išvestinės termodinaminė temperatūra taip pat artėja prie nulio, kai $T \rightarrow 0$. Gautasis rezultatas kokybiškai atitinka eksperimentu nustatytą c_v mažėjimą žemėjant T , tačiau iš (3.172) plaukiantis c_v artėjimas prie nulio, kai $T \rightarrow 0$, yra spartesnis, negu numatoma eksperimentu, pagal kurį trimatę sandarą turinčių kietųjų kūnų $c_v \sim T^3$. Toks Einšteino modelio rezultatas visiškai suprantamas. Pažvelgę į (3.168) matome, kad žemėjant T , didėja žemųjų dažnių įnašas, kurio Einšteino modelyje, naudojant viena dažnį, tinkamai įvertinti neįmanoma.

b). Debajaus modelis. 1912 m. olandų fizikas P. Debajus pasiūlė kietojo kūno kaip tolydžios terpės modelį, kuriame kietojo kūno šiluminiai virpesiai turėtų būti ne kas kita, kaip tampriosios bangos, t.y., garso bangos. Garso bangų dažnio ir judesio kiekio sąryšis yra tiesinis, t.y., tokio paties pavidalo, kaip ir šiluminių spindulių (3.123). Tačiau lygindami elektromagnetines bangas ir garso bangas dėmesyje turime turėti du jas skiriančius bruožus. Šiluminių spindulių atveju apibrėžtą dažnį turi dvi skirtingų poliarizuotumų bangos, tačiau jų abiejų greičiai vienodi ir lygus c . Garso bangų yra dvi skersinės ir viena išilginė, vienok skersinių ir išilginių bangų greičiai skirtingi. Taigi garso bangų dažnių tankio funkciją galime skaičiuoti taip, kaip ir šiluminiam spinduliui, rašydami, kad $p^2 dp \sim \omega^2 d\omega$, bet atsižvelgdami į tai, jog skersinei bangai šiame sąryšyje

proporcingumo daugiklis yra kitas, negu išilginei bangai. Tačiau visų trijų bangu suminis įnašas vis tiek bus proporcingas $\omega^2 d\omega$. Vadinasi garso bangų dažnio funkcija

$$g(\omega) = A\omega^2, \quad (3.173)$$

čia A priklauso nuo tūrio ir garso bangų greičių, tačiau konkreti išraiška nėra svarbi. Antrasis šiluminius spindulius ir garso bangas skiriantis bruožas tas, jog šiluminių spindulių dažnių yra be galo daug, o garso bangų, nors ir gana daug, bet vis dėlto baigtinis skaičius, lygus $3N$. Iš čia plaukia, kad garso bangoms turi egzistuoti tam tikras didžiausias dažnis ω_m , apibrėžiamas lygybe

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = \frac{A}{3} \omega_m^3 = 3N. \quad (3.174)$$

Iš šios lygybės A išreiškę dažniu ω_m , vietoj (3.173) turime

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_m^3} \omega^2. \quad (3.175)$$

ω_m vadinamas Debajaus dažniu. Tolydžios terpės modelyje didžiausio dažnio egzistavimas plaukia iš (3.174) sąlygos. Tuo tarpu atsižvelgus į kietojo kūno diskretinę sandarą, t.y., į tai, kad kietasis kūnas sudarytas iš atomų, tarp kurių yra baigtiniai atstumai, didžiausio garso bangų dažnio egzistavimas visiškai suprantamas. Mat diskrečioje terpėje galimos tik tokios garso bangos, kurių ilgiai nėra mažesni už atstumą tarp dalelių. Mažiausią galimos bangos ilgį atsitinka didžiausiais dažnis.

Remdamiesi Debajaus modelio (3.175) formule, kietojo kūno energiją išreiškiame šitaip:

$$\overline{E} = \int_0^{\omega_m} \frac{9N\hbar}{\frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \omega^3 d\omega. \quad (3.176)$$

Pakeitę integravimo kintamąjį $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$ bei apibrėžę Debajaus temperatūrą

$$T_D = \frac{\hbar}{k} \omega_m \quad (3.177)$$

perrašome (3.176):

$$\overline{E} = 9Nk \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (3.178)$$

Šioje Debajaus modelio formulėje T_D yra teorijos parametras, kurio vertė turi nustatoma eksperimentiškai. Tad T_D yra vienintelė individuali kietojo kūno charakteristika.

Tarkime, kad temperatūra žemoji, t.y., $T \ll T_D$. Turėdami dėmesyje tai, kad, kai $x \geq \frac{T_D}{T}$, pointegrinė (3.178) funkcija eksponentiškai maža, viršutinį rėžį keičiame begaliniu ir gauname

$$\overline{E} = \frac{3\pi^4}{5} Nk \frac{T^4}{T_D^4}. \quad (3.179)$$

Iš čia šiluminė talpa

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (3.180)$$

ir atitinka trimatę sandarą turinčių kietųjų kūnų eksperimentu nustatytą $c_v \sim T^3$ dėsnį. (3.180) yra pagrindinė lygybė, kuria remiantis pagal eksperimentines c_v vertes nustatoma Debajaus temperatūra. Iširtų medžiagų T_D yra nuo maždaug 100 K iki kelių tūkstančių K (pvz., švino 88 K, deimanto 1860 K).

Aukštojoje temperatūroje, $T \gg T_D$, (3.178) viršutinis rėžis mažas dydis, todėl e^x skleidžiamas x laipsnių eilute ir paliekame tik du dėmenis: $e^x = 1 + x$. Tuomet turime

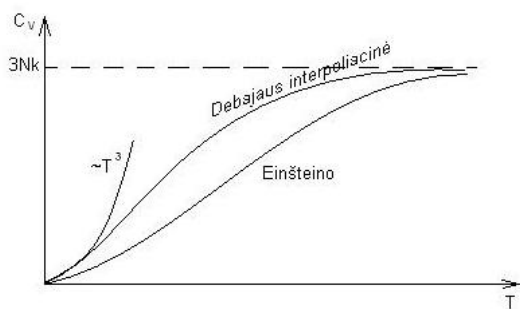
$$\overline{E} = 3NkT,$$

t.y., klasikinį artinį.

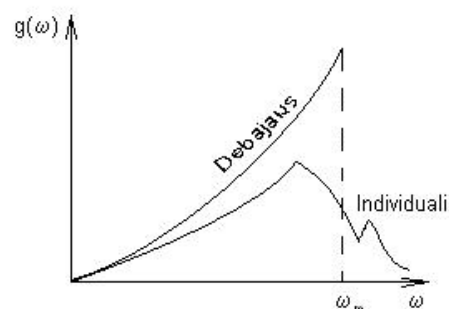
Matome, kad aukštojoje temperatūroje kaip, Einšteino, taip ir Debajaus modeliai numato vienodus rezultatus, sutampančius su klasikiniu artiniu. Taip yra todėl, kad aukštojoje temperatūroje kietojo kūno atomų šiluminio judėjimo energijos $\frac{3}{2}NkT$ pakanka visiems virpesiams, t.y., visiems mechaniniams laisvės laipsniams sužadinti. Tokiomis sąlygomis energijos (dažnių) spektro ypatybės nesvarbios. Žemojoje temperatūroje atomų šiluminio judėjimo energijos nebepakanka visiems laisvės laipsniams sužadinti. Temperatūrai žemėjant, sužadintų laisvės laipsnių skaičius mažėja, o nesužadintieji niekaip ir nesireiškia. Tuomet, turint dėmesyje (2.113) šiluminės talpos išraišką, yra aišku, kodėl žemėjant temperatūrai, c_v mažėja. Kvantinis modelis pašalina 2.6 skirsnyje paminėtą laisvės laipsnių skaičiaus klasikiniame artinyje neapibrėžtumą:

nesvarbu, kiek mes galime sukurti laisvės laipsnių, skaldydami medžiagą į vis mažesnes dalis – reikšis tik tie laisvės laipsniai, kurie yra sužadinti.

(3.178) gerai tinka kaip žemojoje, taip ir aukštojoje temperatūroje, todėl ją galima panaudoti apytiksliams rezultatams gauti visame temperatūros intervale. Panaudojant visam temperatūros intervalui (3.178) gautoji c_v išraiška vadinama interpoliacine Debajaus formule (8 pav.). Interpoliacinė formulė blogiausiai atspindi kietojo kūno individualumą, kai $T \approx T_D$, t.y., kai skaičiuojant \bar{E} yra svarbūs dažniai, artimi ω_m . Iš skaičiavimų plaukia, kad toje srityje konkretaus kietojo kūno $g(\omega)$ labai skiriasi nuo (3.175).



8 pav.



9 pav.

9 pav. parodytas principinis dažnių tankio funkcijų skirtumas. Kai $\omega \ll \omega_m$, abi tos funkcijos suartėja, todėl Debajaus modelis žemojoje temperatūroje (tuomet įnašą duoda tik žemieji dažniai) ir atspindi visų kietųjų kūnų bendrą savybę. Pastebėsime, kad abiejų 9 pav. kreivių apriboti plotai visada sutampa.

Nustatyti konkretaus kūno, ypač, kai jo kristalinė sandara sudėtinga, virpesių spektrą bei dažnių priklausą nuo judesio kiekio yra gana sudėtingas uždavinys. Pasirodo, kad ne visų virpesių dažniai teisiškai priklauso nuo judesio kiekio. Tie virpesiai, kurių $\omega \sim p$, kaip Debajaus modelyje, vaidinami akustiniais. Yra virpesių, kurių dažniai silpnai tepriklauso nuo p visame p kitimo intervale. Tokie virpesiai vadinami optiniais. Pastarieji gali susidaryti, kai elementariajame narvelyje yra priešingų elektrinių krūvių jonai. Jei jonai juda ne kartu, o atsiskirdami, tai susidaro kintantis elektrinis momentas, galintis sąveikauti su išoriniu elektromagnetiniu lauku. Pvz., optinis virpesys (fononas) gali sugerti šviesą. Iš čia ir šių virpesių pavadinimas. Tam tikromis sąlygomis tarp optinių fononų ir elektromagnetinio lauko kvantų – fotonų – sąveika labai sustiprėja ir kietajame kūne susidaro nauji žadiniai (kvazidalelės) iš fononų ir fotonų. Jie dar vadinami poliaritonais.

3.11. Vienatomių dujų atomų vidinės sandaros vaidmuo

Sistemą sudarančių dalelių vidinės sandaros vaidmens ištirimas – gana sudėtingas uždavinys, ypač tada, kai dalelių sąveika matoma statistinės pusiausvyros laiko ašyje. Todėl čia aptarsime paprasčiausią sistemą – dujas, esančias termostate. Dujos čia reiškia tai, jog atomų sąveikos nepaisome. Tačiau sąveikos nepaisymas suprantamas taip, kaip 3.2 skirsnyje: judėdami atomai susiduria tarpusavyje ir su indo sienelėmis, bet statistinės pusiausvyros laiko ašyje visa tai matome tik kaip atsitiktines atomų masių centrų ir vidinės būsenos.

Tarkime dujų atomų yra N ir visi jie vienodi. Tuomet, remdamiesi sistemos, sudarytos iš nesąveikaujančių dalių, statistinės sumos savybe, turime

$$Z = a^N \quad (3.181)$$

čia a – vieno atomo statistinė suma. Laikysime, kad atomų masės centrų greičiai nėra reliatyvistiniai, todėl atomo energija ε galime išreikšti masės centro energijos ε_c ir vidinio judėjimo energijos ε_n suma:

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_n \quad (3.182)$$

čia, remiantis 3.2 skirsnio rezultatais, ε_c yra masės centro koordinatų ir judesio kiekio funkcija, o n -atomo vidinę būseną nusakančių kvantinių skaičių rinkinys. Taigi

$$a = \sum_n \int e^{-\frac{\varepsilon_c + \varepsilon_n}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^5} \quad (3.183)$$

čia s – masės centro laisvės laipsnių skaičius, o $d\Gamma$ – atomo masės centro fazinės erdvės tūrio elementas. Kadangi ε_n nepriklauso nuo masės centro kintamųjų, tai (3.183) išraiškoje integravimas ir sumavimas atsiskiria. Todėl turime

$$a = a_0 \cdot a_V. \quad (3.184)$$

Šioje lygybėje atomo masės centro statistinis integralas

$$a_0 = \int e^{-\frac{\varepsilon_c}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^5}, \quad (3.185)$$

o vidinio judėjimo statistinė suma

$$a_V = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \quad (3.186)$$

Dujų laisvąją energiją išreiškiame lygybę

$$F = -kT \ln Z = F_0 + F_V, \quad (3.187)$$

kurioje

$$F_0 = -kt \ln a_0 \quad (3.188)$$

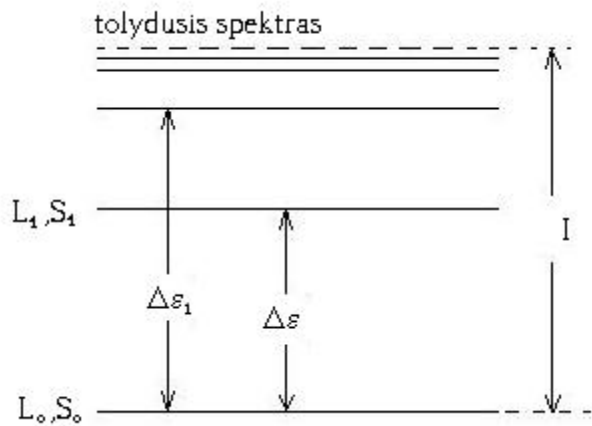
yra dujų atomų masių centrų judėjimo dedamoji, o atomų vidinės sandaros įnašą nusakantis dėmuo

$$F_V = -kTN \ln a_V \quad (3.189)$$

yra pagrindinis šiame skirsnyje apskaičiuojamas dydis. Pastebėsime, kad, aprašant (3.181) – (3.189) formules, nebuvo panaudotos atomo vidinės sandaros ypatybės, todėl tos formulės tinka ir molekulių dujoms. Jeigu dujos daugiasandės, tai kiekvienam sandui rašoma (3.189), o visos sistemos laisvosios energijos vidinės sandaros dėmuo būtų reiškiamas (3.189) pavidalo dėmenų suma visais sandais.

Aptarsime (3.186) sumos skaičiavimą neutraliam arba jonizuotam atomui. Matome, kad skaičiuojant šią sumą, būtina žinoti atomo energinį spektrą. Kvantinėje mechanikoje tiksliai apskaičiuojamos tik vienelektronių atomų energijos vertės, o daugiaelektroniams atomams geriausiu atveju tik keletas žemiausių energijos verčių. Todėl bendruoju atveju atomo (juo labiau molekulės) (3.186) sumą apskaičiuoti neįmanoma. 3.13, 3.14 skirsniuose suformuluosime kitą statistinės sumos skaičiavimo metodą, kurį taikant nebūtina žinoti sistemos (šiuo atveju atomo) energinį spektrą. Vis dėlto daugiaelektroniams atomams tas metodas gana sudėtingas, todėl šiame skirsnyje remsimės (3.186) išraiška.

Tarkime, kad atomo būseną apibūdinama orbitaliniu judesio kiekio momentu L , jo dedamąja m , sukininiu momentu S ir jo dedamąja μ . Tuomet kvantinių skaičių rinkinį n sudaro L, S, m, μ , o energijos vertė ε_n nepriklauso nuo m ir μ . Žinoma, kad L, S, m, μ yra geri kvantiniai skaičiai, kai energijos termai neturi smulkiosios sandaros.



10 pav.

10 pav. parodyta principinė atomo energijos verčių schema. Atomui būdinga tai, kad pirmojo sužadavimo energija $\Delta\varepsilon$ yra tokios pačios eilės, kaip ir atomo jonizacijos energija I . Kadangi kvantinėje mechanikoje patikimai apskaičiuojama tik žemiausia atomo

energijos vertė, tai apsiribosime sąlyga

$$kT \ll I, \quad (3.190)$$

kurioje esant (3.186) sumoje pagrindinį įnašą sudaro žemiausios energijos (L_0, S_0) būsenos. Mat sužadintų būsenų įnašas turi papildomus daugiklius $e^{\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$, $e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{kT}}$, ..., kurie dėl (3.190) sąlygos yra eksponentiškai maži ir jų galima nepaisyti. Vadinasi galime rašyti

$$a_V = \sum_{L,S,m,\mu} e^{\frac{\varepsilon_{LS}}{kT}} = \sum_{L,S} (2L+1)(2S+1) e^{\frac{\varepsilon_{LS}}{kT}} = (2L_0+1)(2S_0+1) e^{\frac{\varepsilon_{L_0S_0}}{kT}}. \quad (3.191)$$

Tuomet

$$F_V = -kTN \ln(2L_0+1)(2S_0+1) + N\varepsilon_{L_0S_0}. \quad (3.192)$$

Kvantinėje mechanikoje apskaičiuojant atomo energijos spektrą paprastai laikoma, kad atomas yra vienas ir vienintelis visoje begalinėje erdvėje, t.y., atomo būsenos funkcijos kraštinės sąlygos nustatomos taške, be galo nutolusiame nuo atomo branduolio. Tokiomis sąlygomis $\varepsilon_{L_0S_0}$ ne tik nepriklauso nuo termodinaminės temperatūros, kaip ir bet kuris kitas kvantinis skaičius, bet nepriklauso ir nuo išorinio parametro, taigi yra tam tikra konstanta. Kadangi stebimųjų dydžių atitikmenys reiškiami laisvosios energijos išvestinėmis, tai minėtomis sąlygomis (3.192) antrasis dėmuo neduoda įnašo ir reiškiant F_V dažnai praleidžiamas. Tačiau dujų atomas juda nors ir didelėje, bet vis dėlto baigtinėje erdvės srityje ir jo būsenos funkcijos kraštinės sąlygos turi būti apibrėžiamos indo, kuriame yra dujos, sienelėse. Šiuo atveju $\varepsilon_{L_0S_0}$, kaip ir kitos energijos vertės, priklauso nuo išorinio parametro, todėl, pvz., skaičiuojant dujų slėgį, (3.192) antrasis dėmuo duos tam tikrą įnašą.

Pagal Helmholtco formulę (2.87) dujų energijos priedas dėl atomų vidinės sandaros

$$\overline{E_V} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_V}{T} \right) = N\varepsilon_{L_0S_0}$$

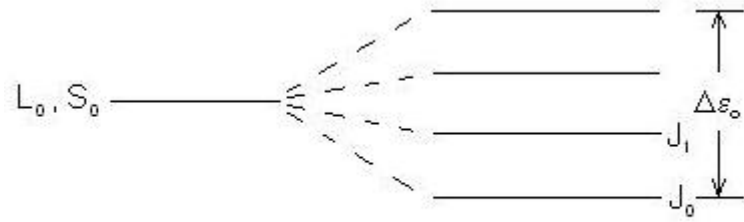
Ir, matome, nepriklauso nuo temperatūros. Todėl nagrinėjamu artiniu izochorinė šiluminė talpa vidinės sandaros priedo neturės. Entropijos priedas

$$S_V = - \left(\frac{\partial F_V}{\partial T} \right)_{\Psi} = kN \ln(2L_0+1)(2S_0+1) = k \ln((2L_0+1)(2S_0+1))^N. \quad (3.193)$$

Turėdami dėmesyje tai, kad $(2L_0+1)(2S_0+1)$ yra būsenų, duodančių atomo vidinės sandaros įnašą, skaičius, matome, kad $((2L_0+1)(2S_0+1))^N$ yra visų atomų

būsenų skaičius. Taigi (3.193) yra tokio paties pavidalo, kaip ir (2.36). Dujų entropijos padidėjimas dėl atomų vidinės sandaros nulemtos tuo, jog padidėjo būsenų, į kurias atsižvelgiama aprašant sistemą, skaičius.

Dabar aptarsime atvejį, kai atomo žemiausios energijos terminas turi



11 pav.

smulkiają sandarą (11 pav.). Šiuo atveju geri kvantiniai skaičiai yra pilnutinis judesio kiekio momentas J ir jo dedamoji m . Galimos J vertės yra $L_0 + S_0, \dots, |L_0 - S_0|$, tiek yra ir smulkiosios sandaros dedamųjų, kurių energijos priklauso tik nuo J . Todėl vietoj (3.191) dešniosios išraiškos dabar turime

$$a_V = \sum_{J,m} e^{\frac{\epsilon_J}{kT}} = \sum_J (2J+1) e^{\frac{\epsilon_J}{kT}}, \quad (3.194)$$

čia sumuojama tik žemiausio termo dedamosiomis.

Smulkiosios sandaros dedamųjų energijos intervalas $\Delta\epsilon_0$ šimtus kartų mažesnis už $\Delta\epsilon$, todėl (3.190) sąlygomis galimi trys atvejai.

1. $kT \gg \Delta\epsilon_0$. Dabar (3.194) eksponentinius daugiklius galime laikyti vienodais ir visus ϵ_J pakeisti dydžiu $\epsilon_{L_0 S_0}$. Tuomet (3.194) tiksliai sutampa su (3.191), mat

$$\sum_J (2J+1) = (2L_0+1)(2S_0+1).$$

2. $kT \ll \epsilon_{J_1} - \epsilon_{J_0}$. Dabar (3.194) sumoje reikšmingas tik dėmuo $J = J_0$:

$$a_V = (2J_0+1) e^{\frac{\epsilon_{J_0}}{kT}}. \quad (3.195)$$

Ši išraiška tokio paties pavidalo, kaip ir (3.191), tačiau atitinka mažesinį vidinės sandaros būsenų skaičių (visų smulkiosios sandaros būsenų skaičius lygus $(2L_0+1)(2S_0+1)$).

3. $\epsilon_{J_1} - \epsilon_{J_0} \leq kT \leq \Delta\epsilon_0$. Šiuo atveju visi (3.194) dėmenys reikšmingi, todėl a_V gali būti apskaičiuotas tik žinant smulkiosios sandaros energinį spektrą. Bendruoju

atveju aišku tai, jog $\overline{E_v}$ priklausys nuo T , todėl ir izochorinė šiluminė talpa įgys vidinės sandaros priedą.

3.12. Neigiamoji termodinaminė temperatūra

Nagrinėsime termostate esančią sistemą. Klasikiniu artiniu aprašomos sistemos mikroskopinės būsenos tikimybės tankis

$$\rho = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{Z}, \quad Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma. \quad (3.196)$$

Galimos tik tokios sistemos mikroskopinės būsenos, kurių $\rho \neq 0$. Hamiltono funkcija H lygi kinetinės energijos K , priklausančios tik nuo dalelių judesio kiekių, ir potencinės energijos U , priklausančios tik nuo koordinatų, sumai. Todėl statistinis integralas išreiškiamas dviejų nepriklausomų daugiklų

$$Z_p = \int e^{-\frac{K}{kT}} d\Gamma_p \quad \text{ir} \quad Z_r = \int e^{-\frac{U}{kT}} d\Gamma_r$$

sandauga. Daugilkis Z_p yra baigtinis tik tada, kai $T \geq 0$. Jei $T < 0$, tai $Z_p = \infty$, vadinasi ir $\rho = 0$. Taigi nėra klasikiniu artiniu aprašomų statistinės pusiausvyros sistemų, kurių termodinaminė temperatūra neigiamoji. Iš čia plaukia, kad neegzistuoja klasikiniu artiniu aprašomos statistinės pusiausvyros sistemos, kurių potencinė energija U integravimo koordinatėmis srityje įgyja vertę $-\infty$. Mat šiuo atveju būtų $Z_r = \infty$. Taigi realiai egzistuojančių sistemų mažiausia U vertė yra baigtinė, todėl potencinę energiją galime skaičiuoti nuo jos mažiausios vertės. Tokiomis sąlygomis visada būtų $H \geq 0$.

Taiknt kvantinį modelį mikroskopinės būsenos tikimybė

$$W_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z}, \quad Z = \sum_{E_n} P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (3.197)$$

čia $P(E_n)$ – energijos vertės E_n išsigimimo laipsnis. Realių kvantinėje mechanikoje nagrinėjamų sistemų $E_n > -\infty$, todėl toliau E_n skaičiuosime nuo mažiausios jos vertės E_0 . Tuomet $E_n \geq 0$.

Tarkim, kad $T > 0$. Energijos verčių E_n skaičius bendruoju atveju gali būti neribotas (pvz., osciliatorių, arba rotorių sistemos), tačiau, išskyrus kai kuriuos atvejus, (3.197) suma konverguoja, todėl ir $W_n \neq 0$. Išskirtinis atvejis, pvz., yra Kulono traukos lauke esančių ir begalinėje erdvės srityje judančių dalelių

energinis spektras, kuriam (3.197) suma nekonverguoja. Tačiau jei dalelių judėjimo sritis baigtinė, tai ir šiuo atveju Z baigtinis dydis. Apibendrinami galime teigti, kad kvantiniu modeliu aprašoma sistema, kaip baigtinė, taip ir be galo didelį E_n verčių skaičių turinti, gali būti statistinės pusiausvyros, kurios termodinaminė temperatūra teigiama.

Dabar tarkime, kad $T < 0$. Aišku, kad $Z = \infty$, jei E_n verčių be galo daug, arba didžiausia E_n vertė lygi ∞ . Tačiau, jei E_n skaičius baigtinis ir tos vertės iš baigtinio energijos intervalo,

$$E_0 \leq E_n \leq E_1 \quad (3.198)$$

tai Z yra baigtinis dydis. Vadinasi sistema, kurios energijos vertės iš baigtinio intervalo ir verčių skaičius baigtinis, gali būti statistinės pusiausvyros, turėdama neigiamą termodinaminę temperatūrą.

Palyginsime skirtingo ženklo termodinaminių temperatūrų, bet to paties energinio spektro sistemų savybes. Energijos statistinis vidurkis

$$\bar{E} = \frac{\sum_{E_n} E_n P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{E_n} P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}}} . \quad (3.199)$$

Nepriklausomai nuo T ženklo,

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\Psi > 0 \quad (3.200)$$

(žiūr. 15 uždavinį), todėl, kai $T > 0$, mažiausia \bar{E} yra, kai $T \rightarrow +0$. Tuomet (3.199) skaitiklyje bei vardiklyje įnašą duoda dėmenys $E_n = E_0$:

$$\bar{E} \equiv E_{\min}^> = \frac{E_0 P(E_0) e^{-\frac{E_0}{kT}}}{P(E_0) e^{-\frac{E_0}{kT}}} = E_0 . \quad (3.201)$$

Didžiausia \bar{E} vertė yra, kai $T \rightarrow +\infty$:

$$\bar{E} \equiv E_{\max}^> = \frac{\sum_{E_n} E_n P(E_n)}{\sum_{E_n} P(E_n)} . \quad (3.202)$$

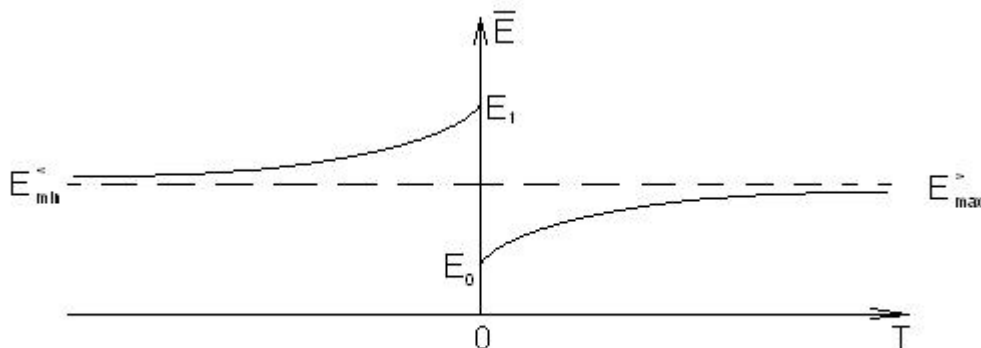
Jeigu $T < 0$, tai didžiausia \bar{E} vertė gaunama, kai $T \rightarrow -0$. Tuomet (3.199) įnašą duoda didžiausio E_n dėmuo:

$$\bar{E} \equiv E_{\max}^< = E_1 , \quad (3.203)$$

o mažiausia, kai $T \rightarrow -\infty$:

$$\bar{E} \equiv E_{\min}^< = \frac{\sum_{E_n} E_n P(E_n)}{\sum_{E_n} P(E_n)}. \quad (3.204)$$

12 pav. parodyta \bar{E} priklausomybės nuo T schema.



12 pav.

Dabar išanalizuosim entropiją. Diferencijuodami (2.88) termodinaminę temperatūrą ir panaudodami (2.82) randame

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\Psi} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\Psi}. \quad (3.205)$$

Atsižvelgę į (3.200), matome, kad entropija yra monotoniškai didėjanti T funkcija, kai $T > 0$ ir monotoniškai mažėjanti, jei $T < 0$. Išreiškę entropiją laisvosios energijos išvestine, o pastarąją statistine suma (3.197), turime

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} \left(T \ln \left(\sum_{E_n} P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) \right) = k \left(\frac{\sum_{E_n} E_n P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}}}{kT \sum_{E_n} P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}}} + \ln \left(\sum_{E_n} P(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) \right). \quad (3.206)$$

Kai $T \rightarrow +0$, (3.206) sumosė įnašą duoda tik mažiausio E_n dėmenys. Tuomet

$$S \equiv S_{\min}^> = k \ln P(E_0). \quad (3.207)$$

Kai $T \rightarrow +\infty$, (3.206) dešniosios pusės pirmasis dėmuo išnyksta ir

$$S \equiv S_{\max}^> = k \ln \left(\sum_{E_n} P(E_n) \right). \quad (3.208)$$

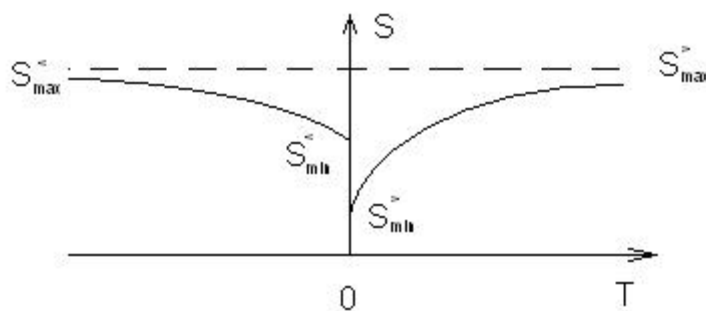
Jeigu $T \rightarrow -0$, tai (3.206) sumosė įnašą duoda tik didžiausio E_n dėmenys, todėl

$$S \equiv S_{\min}^< = k \ln P(E_1). \quad (3.209)$$

Kai $T \rightarrow -\infty$, tai kaip ir (3.208) atveju,

$$S \equiv S_{\max}^< = k \ln \left(\sum_{E_n} P(E_n) \right). \quad (3.210)$$

Entropijos priklausomybės nuo T schema paeodyta 13 pav. Čia tarta, kad



13 pav.

$P(E_0) < P(E_1)$, nors konkrečioms sistemoms gali būti $P(E_0) = P(E_1)$.

Pasinaudoję tuo, kad šiluminė talpa, kai pastovus išorinis parametras

$C_\Psi = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\Psi$, pastarąją išvestinę išreiškia dydžiais \bar{E}^2 ir \bar{E}^2 (15 uždavinys), o

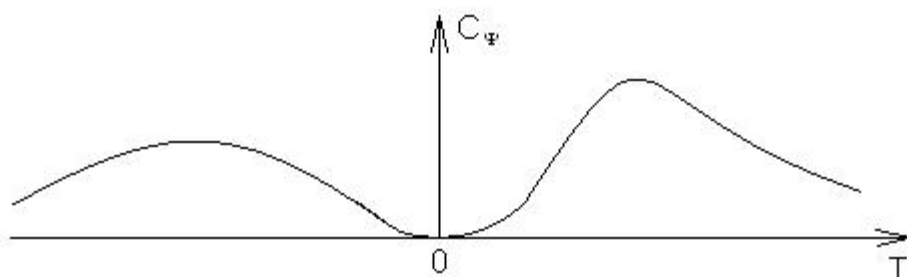
vidurkiams pritaikę (3.199) išraiškas, rastume, kad, kai $T \rightarrow +0$,

$$C_\Psi \rightarrow \frac{1}{kT^2} \sum_{E_n > E_0} \frac{P(E_n)(E_n - E_0)^2}{P(E_0)} e^{\frac{E_n - E_0}{kT}} \rightarrow 0, \quad (3.211)$$

o kai $T \rightarrow -0$,

$$C_\Psi \rightarrow \frac{1}{kT^2} \sum_{E_n < E_1} \frac{P(E_n)(E_1 - E_n)^2}{P(E_1)} e^{\frac{E_1 - E_n}{kT}} \rightarrow 0. \quad (3.212)$$

Dėl šiuose išraiškuose esančių, ir riboje eksponentiškai mažėjančių daugiklių, taip pat ir C_Ψ išvestinės termodinaminė temperatūra artėja prie 0, kai $T \rightarrow \pm 0$. Matėme, kad, kai $T \rightarrow \pm \infty$, \bar{E} asimptotiškai artėja prie baigtinės ribinės



14 pav.

vertės, todėl $C_\Psi \rightarrow 0$, kai $T \rightarrow \pm \infty$. Pastoji C_Ψ savybė yra labai būdingas sistemų, kurių energinis spektras tenkina (3.198) sąlyga, bruožas. C_Ψ priklauso nuo T schema parodyta 14 pav.

Iš gautų rezultatų matome, kad sistemos energija bei entropija yra vienodo didumo, kaip $T = +\infty$, taip ir $T = -\infty$ atvejais. Kadangi makroskopinės sistemos būseną gali būti vienareikšmiai apibrėžta \bar{E} ir S vertėmis, tai plaukia, kad, apibrėžiant sistemos būseną, $T = +\infty$ ir $T = -\infty$ yra ekvivalenčios termodinaminės temperatūros. Tuo tarpu makroskopinės būsenos, kurių $T = +0$ ir $T = -0$ yra daugiausiai besiskiriančios. Kanoniniu skirstiniu aprašomos sistemos dalelių skaičius pastovus, todėl sistemos energija mažiausia ($T = +0$), kai visos sistemos dalelės yra galimai mažiausių energijų būsenų, o energija didžiausia ($T = -0$), kai visos sistemos dalelės yra galimai didžiausių energijų būsenų. Taigi galime teigti, kad, kai $T < 0$ daugiau dalelių turi didesnę energiją, negu esant bet kokio didumo teigiamajai T . Dalelių pasiskirstymas būsenomis $T < 0$ atveju vadinamas anomalija būsenų užpilda, o sistemos būseną anomalija būseną.

Sudarius izoliuota sistemą iš šiluminiu sąlyčiu susietų anomaliosios būsenos sistemos ir sistemos, kurios $T > 0$, anomalijų užpildų dalelės šoks į žemesnės energijos būsenas teigiamosios T posistemyje. Dėl to energija iš dalies, kurios $T < 0$, bus pernešta į dalį, kurios $T > 0$. Remiantis Klauzijaus temperatūrų palyginimo kriterijumi išeitų, kad neigiamoji termodinaminė temperatūra yra aukštesinė už teigiamą termodinaminę temperatūrą. Aukščiausia yra $T = -0$, žemiausia $T = +0$.

Klasikinės termodinamikos dėsniai suformuluoti tarus, kad termodinaminė temperatūra yra teigiamoji. Jie taip pat galibūti suformuoti pasirinkus ir neigiamą termodinaminę temperatūrą. Tačiau termodinamikoje nenagrinėjami vyksmai, kurių metu pasikeistų T ženklas. Šio skirsnio rezultatai padeda suprasti, kodėl taip yra. Mat termodinamikoje nagrinėjami tik tokie būsenos kitimai, kuriuose būsenos parametrai kinta tolydžiai (termodinaminiai vyksmai), tuo tarpu (12, 13 pav.) perėjimas iš būsenų $T > 0$ į būsenas $T < 0$ visada šuoliškas, išskyrus būsenų $T = +\infty$ perėjimą į būsenas $T = -\infty$, vienok pastarosios, kaip begalinių T būsenos, termodinamikoje taip pat nenagrinėjamos.

Realios makroskopinės sistemos dažniausiai neturi iš viršaus ribotos energijos vertės ir todėl negali būti $T < 0$ būsenų. Tačiau kai kuriose sistemose gali būti pakankamai izoliuoti posistemiai, turintys baigtinį energijos lygmenų skaičių ir todėl galintys būti pusiausviros $T < 0$ būsenos. Tokio posistemio pavyzdys yra LiF kristalo branduolių sukinių sistema, pirmą kart 1951 m. atrasta E. Perselo ir R. Paundo.

Neigiamosios T sistema, veikima elektromagnetiniu lauku, pradeda spinduliuoti ir stiprina tą lauką. Šia savybe remiasi kvantiniai stiprintuvai ir generatoriai.

3.13. Kanoninio skirstinio statistinis operatorius

Daugelis šio skyriaus rezultatų gauti remiantis sistemos energiniu spektru. Sąveikaujančių dalelių sistemos bent keletos energijos verčių apskaičiavimas dažnai yra neišsprendžiamas uždavinys. Antra vertus, sudaryti nepilnutinį (statistinį) aprašymą remiantis pilnutinio aprašymo dydžiais yra visiškai neracionalu. Jau 3.2 skirsnyje matėme, kad laisvo materialaus taško statistinę sumą galima apskaičiuoti ir nežinant jo energinio spektro. Šiame skirsnyje suformuluosime būdą, leidžiantį apskaičiuoti statistines sistemos charakteristikas nenaudojant pilnutinio aprašymo.

Apibrėšime operatorių

$$\hat{R} = 1 - \frac{\hat{H}}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{H}}{kT} \right)^2 - \dots = e^{-\beta \hat{H}}, \quad (3.213)$$

čia $\beta = \frac{1}{kT}$, o $e^{-\beta \hat{H}}$ yra tik simbolis, žymintis begalinę Hamiltono operatoriaus \hat{H} laipsnių eilutę (3.213). Tarkime, kad φ_n yra Šredingerio lygties (1.3) sprendiniai, atitinkantys tikrinę vertę E_n . Tuomet \hat{R} matricinis elementas

$$R_{mn} = \int \varphi_m^+ \hat{R} \varphi_n d\tau = \left(1 - \frac{E_n}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_n}{kT} \right)^2 - \dots \right) \delta_{mn} = e^{-\beta E_n} \delta_{mn}. \quad (3.214)$$

Taigi operatoriaus \hat{R} matrica, apskaičiuota \hat{H} tikrinėmis funkcijomis, yra diagonali, o diagonalės n -tasis elementas lygus $e^{-\beta E_n}$.

Kvadratinės matricos diagonaliųjų elementų suma vadinama matricos pėdsaku, kurį žymėsime raidėmis Sp (vok. *Spur* – pėdsakas). Taigi

$$SpR = \sum_n e^{-\beta E_n} = Z. \quad (3.215)$$

Įrodysime dvi svarbias pėdsako savybes. Tarkime, matrica A išreikšta dviejų matricių B ir D sandauga. Tuomet, taikant matricių sudauginimo taisyklę, diagonalusis A elementas išreiškiamas šitaip:

$$A_{nn} = \sum_m B_{nm} D_{mn} . \quad (3.216)$$

Vadinasi

$$Sp(BD) = \sum_{n,m} B_{nm} D_{mn} = \sum_m (DB)_{mm} = Sp(DB) , \quad (3.217)$$

t.y., dviejų matricų sandaugos pėdsakas nepriklauso nuo matricų sudauginimo tvarkos.

Matrica A ir matrica $A' = CAC^{-1}$ vadinamos panašiosiomis matricomis (C – tam tikra matrica, turinti atvirkštinę matricą C^{-1} , dėl to turi būti $\det C \neq 0$). Tuomet, CA laikydami viena matrica ir taikydami (3.217), randame

$$SpA' = Sp(C^{-1}CA) = SpA , \quad (3.218)$$

tai antroji pėdsako savybė, reiškianti, jog panašiujų matricų pėdsakai sutampa.

Tarkime, tam tikros funkcijos f_k , nesančios \hat{H} tikrinėmis, priklauso nuo tų pačių kintamųjų, kaip ir φ_n , ir sudaro uždara funkcijų bazę. Be to funkcijų f_k yra tiek pat, kiek ir funkcijų φ_n , ir sudaro uždara funkcijų bazę. Beto funkcijų f_k yra tiek pat, kiek ir funkcijų φ_n . Tuomet kiekvieną φ_n galime išskleisti funkcijomis f_k :

$$\varphi_n = \sum_k G_{nk} f_k . \quad (3.219)$$

Minėtomis sąlygomis G_{nk} yra pastovūs dydžiai, sudarantys kvadratinę matricą G . Laikysime, kad f_k yra nuormuotos įprastiniu būdu, kaip ir φ_n . Taigi turime

$$\int \varphi_n^+ \varphi_m d\tau = \delta_{nm} = \sum_{k,k'} G_{nk}^+ G_{mk} \int f_k^+ f_k d\tau = \sum_k G_{nk}^+ G_{mk} = \sum_k G_{nk}^+ \tilde{G}_{km} = (G^+ \tilde{G})_{nm} , \quad (3.220)$$

čia \tilde{G} – transponuota matrica G . Matome, kad $(G^+ \tilde{G})_{nm} = \delta_{nm}$, t.y., $G^+ \tilde{G}$ lygi vienetinei matricai

$$(3.221) \text{ Iš čia } \tilde{G} = (G^+)^{-1} .$$

Dabar išreikšime tam tikro operatoriaus \hat{F} matricinį elementą, skaičiuojamą \hat{H} tikrinėmis funkcijomis:

$$\begin{aligned} F_{nm} &= \int \varphi_n^+ \hat{F} \varphi_m d\tau = \sum_{k,k'} G_{nk}^+ G_{mk} \int f_k^+ \hat{F} f_k d\tau = \sum_{k,k'} G_{nk}^+ G_{mk} F_{kk}^{(f)} = \\ &= \sum_{k,k'} G_{nk}^+ F_{kk}^{(f)} \tilde{G}_{k'm} = (G^+ F_f \tilde{G})_{nm} \end{aligned} \quad (3.222)$$

Čia F_f – operatoriaus \hat{F} matrica, apskaičiuota funkcijoms f_k . Iš (3.222) plaukia šitokia matricų lygybė

$$F = G^+ F_f (G^+)^{-1}. \quad (3.223)$$

Matome, jog matrica F ir matrica F_f yra panašiosios matricos, todėl pagal (3.218) jų pėdsakai sutampa.

Naudodami funkcijas φ_n , turime

$$Sp(RF) = \sum_n (RF)_{nn} = \sum_{n,m} R_{nm} F_{mn} = \sum_n e^{-\beta E_n} F_{nn}, \quad (3.224)$$

todėl, atsižvelgę į (3.215), dydžio F statistinį vidurkį išreiškiame lygybe

$$\bar{F} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} F_{nn}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{Sp(RF)}{SPR}. \quad (3.225)$$

Taikydami kiekvienai matricai (3.223), randame

$$\begin{aligned} RF &= G^+ R_f (G^+)^{-1} G^+ F_f (G^+)^{-1} = G^+ R_f F_f (G^+)^{-1}, \\ R &= G^+ R_f (G^+)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.226)$$

todėl statistinio vidurkio išraišką (3.225) galime perrašyti šitaip

$$\bar{F} = \frac{Sp(R_f F_f)}{SpR_f}. \quad (3.227)$$

Taigi skaičiuodami mechaninės kilmės dydžių statistinius vidurkius, galime naudoti ne tik φ_n , bet ir kitą uždara funkcijų bazę. Pabrėžiant tai, jog statistinio vidurkio reikšmė nepriklauso nuo panaudotos funkcijų bazės, po pėdsako ženklų nurodomi tik atitinkantys operatoriai:

$$\bar{F} = \frac{Sp(\hat{R}\hat{F})}{Sp\hat{R}}. \quad (3.228)$$

Šios formulės svarba daugiau simbolinė, parodanti, kad, skaičiuojant statistinius vidurkius, nebūtina remtis pilnutiniu aprašymu, o ne praktinė. Taip yra todėl, kad \hat{R} išreikštas begaline eilute ir atitinkama matricinių elementų eilutė gali silpnai konverguoti, pvz., kai T pakankamai žema. Antra, apskaičiuoti aukštesnių \hat{H} laipsnių matricinius elementus, kuomet naudojamos funkcijos nėra \hat{H} tikrinės, gali būti labai sudėtingas uždavinys. Todėl kitame skirsnyje aptarsime, kaip reikėtų pertvarkyti (3.228), kad toji išraiška galėtų būti praktiškai panaudojama.

Dar pastebėsime, kad čia aptarėme kanoninio skirsnio statistinį operatorių. Nagrinėjant tapatumo kvantinį reiškinių tektų apibrėžti didžiojo kanoninio

skirstinio operatorių, kuris nuo \hat{R} skirtusi tik tuo, jog vietoj operatoriaus būtų operatorius

$$\hat{S} = \mu \hat{N} - \hat{H}, \quad (3.229)$$

čia \hat{N} - dalelių skaičiaus operatorius. Kvantinėje mechanikoje, naudojančioje φ_n , priklausančią nuo dalelių koordinačių arba judesių kiekių, dalelių skaičiaus operatorius neapibrėžiamas. \hat{N} galima apibrėžti tuomet, kai kvantinė mechanika remiasi užpildos skaičių atvaizdžiu, t.y., kai φ_n kintamieji yra būsenų užpildos skaičiai. Šių skaičių tikrąsias vertes bei verčių statistinius vidurkius aptarėme 3.3 skirsnyje.

3.14. Statistinio operatoriaus trikdžių eilutė

Sąveikaujančių dalelių sistemos \hat{H} išreiškiamas dviejų, skirtingo pobūdžio, dėmenų suma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_s, \quad (3.230)$$

čia \hat{H}_0 - „laisvasis“ Hamiltono operatorius, dažniausiai tai kinetinės energijos ir išorinio lauko potencinės energijos operatorių suma; \hat{H}_s - dalelių sąveikos Hamiltono operatorius. Dažnos statistinėje termodinamikoje nagrinėjamos sistemos dalelių sąveika yra elektromagnetinės prigimties. Elektromagnetinė sąveika yra silpna, t.y., dviejų elementarųjų elektrinių krūvi turinčių dalelių sąveikos potencinė energija proporcinga tam tikram bedimensiniui dydžiui – smulkiosios sandaros konstantai – lygiai $1/137$. Ir nors \hat{H}_s išreiškiamas $\frac{1}{2}N(N-1)$ dėmenų suma (\hat{H}_0 dėmenų yra N), tačiau ne visų dalelių porų sąveika (pvz., dėl ekranavimo reiškinių, ar kt.) duoda reikšmingą įnašą. Todėl yra atveju, kai, skaičiuojant statistines charakteristikas, \hat{H}_s įnašas yra mažas, lyginant su \hat{H}_0 įnašu.

Jeigu \hat{H}_0 ir \hat{H}_s komutuotu, tai \hat{R} galima būtų išreikšti daugiklių $e^{-\beta \hat{H}_0}$ ir $e^{-\beta \hat{H}_s}$ sandauga ir pastarąjį daugiklį išskleisti \hat{H}_s laipsnių eilute. Tačiau \hat{H}_0 ir \hat{H}_s nekomutuoja, todėl apibrėžiamo operatorių $S(\beta)$ šitokia lygybe:

$$e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta\hat{H}_0}\hat{S}(\beta). \quad (3.231)$$

Išdiferencijuojame (3.231) abi puses parametru β , turime

$$-\hat{H}e^{-\beta\hat{H}} = -\hat{H}_0e^{-\beta\hat{H}_0}\hat{S}(\beta) + e^{-\beta\hat{H}_0}\frac{\partial\hat{S}(\beta)}{\partial\beta}. \quad (3.232)$$

Čia pasinaudota tuo, kad kaip \hat{H} , taip ir \hat{H}_0 , komutuoja su bet kuriuo savo operatoriaus laipsniu. Todėl $\hat{H}e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta\hat{H}}\hat{H}$ ir t.t. (3.232) lygybės kairiosios pusės daugiklį \hat{H} išreiškę (3.230) lygybe ir suprastinę vienodus dėmenis, randame

$$e^{-\beta\hat{H}_0}\frac{\partial\hat{S}}{\partial\beta} = -\hat{H}_s e^{-\beta\hat{H}_0}\hat{S}. \quad (3.233)$$

Dabar (3.233) abi puses dauginame iš kairiosios pusės iš operatoriaus $e^{-\beta\hat{H}_0}$ ir, pažymėję

$$\hat{V}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0}\hat{H}_s e^{-\beta\hat{H}_0}, \quad (3.234)$$

turime šitokią operatoriaus \hat{S} lygtį:

$$\frac{\partial\hat{S}}{\partial\beta} = -\hat{V}\hat{S}. \quad (3.235)$$

Iš (3.231) plaukia, kad

$$\hat{S}(0) = 1, \quad (3.236)$$

todėl (3.235) suintegruojame parametru β ir atsižvelgę į (3.236), randame integralinę lygtį

$$\hat{S}(\beta) = 1 - \int_0^\beta \hat{V}(\beta_1)\hat{S}(\beta_1)d\beta_1. \quad (3.237)$$

$\hat{V}(\beta)$ turi tą patį mažumo laipsnį, kaip ir \hat{H}_s . Todėl (3.237) dešniosios pusės integralinis dėmuo laikytinas mažu, lyginant su 1. Mat jei jį praleistume (tuomet $\hat{S}=1$), tai reikštų, kad \hat{R} išraiškoje nepaisome dalelių sąveikos. Vadinasi (3.237) sprendinio galime ieškoti nuoseklaus artėjimo (iteracijų) metodu, kurį jau taikėme kitais atvejais. Taigi nulinis \hat{S} artinys

$$\hat{S}^{(0)} = 1. \quad (3.238)$$

Pirmasis artinys

$$\hat{S}^{(1)} = 1 - \int_0^\beta \hat{V}(\beta_1)d\beta_1. \quad (3.239)$$

Antrasis artinys

$$\hat{S}^{(2)} = 1 - \int_0^\beta \hat{V}(\beta_1) \hat{S}^{(1)}(\beta_1) d\beta_1 = 1 - \int_0^\beta \hat{V}(\beta_1) d\beta_1 + \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2) d\beta_1 d\beta_2. \quad (3.240)$$

Neribotai kartodami tikslinimą, \hat{S} išreikštume begaline eilute,

$$\hat{S}(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{S}_n(\beta), \quad (3.241)$$

kurioje

$$\hat{S}_n(\beta) = (-1)^n \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2) \dots \hat{V}(\beta_n).$$

\hat{S}_n išraiškoje esantys $\hat{V}(\beta_i)$ tarpusavyje nekomutuoja ir visada turi būti sudauginami taip, kaip nurodyta (3.242), t.y., skaitant daugiklius iš kairės į dešinę, jų argumentai turi mažėti, $\beta_1 > \beta_2 > \dots > \beta_n$.

Įrašę (3.241) išraišką į (3.231), turime šitokią statistinio operatoriaus išraišką:

$$\hat{R} = e^{-\beta \hat{H}_0} + e^{-\beta \hat{H}_0} \sum_{n=1}^{\infty} \hat{S}_n(\beta). \quad (3.242)$$

Pastaroji išraiška rasta tarus, kad dalelių sąveika silpna, t.y., tarsi sąveika tik mažai trikdytų nesąveikaujančių dalelių sistemos būseną. Todėl (3.242) vadinama statistinio operatoriaus trikdžių eilute. Kai sąveikos dėmuo \hat{H}_s mažas, (3.242) begalinėje eilutėje pakanka kelių irimųjų dėmenų.

3.15. Laisvosios energijos skaičiavimas trikdžių metodu

Tarsime, kad sąveika tiek silpna, jog (3.242) eilutėje pakanka $n=1$ dėmens (pirmasis trikdžių artinys). Tuomet

$$\hat{R} = e^{-\beta \hat{H}_0} - e^{-\beta \hat{H}_0} \int_0^\beta e^{\beta_1 \hat{H}_0} \hat{H}_s e^{-\beta_1 \hat{H}_0} d\beta_1. \quad (3.243)$$

Šioje, kaip ir (3.242) išraiškoje, matyti, kad skaičiuojant \hat{R} matricinius elementus, tinkamiausia bazė būtų \hat{H}_0 tikrinių funkcijų bazė. Kvantmechaninis nesąveikaujančių dalelių uždavinys laikomas išsprendžiamu, todėl tarsime, kad \hat{H}_0 tikrinės funkcijos ir tikrinės vertės E_{0n} yra žinomos; čia n žymi kvantinių skaičių rinkinį, apibūdinantį nesąveikaujančių dalelių sistemą.

Apskaičiuojant laisvąją energiją pakanka žinoti statistinę sumą, kuri išreiškiama \hat{R} pėdsaku. Taigi pakanka apskaičiuoti (3.243) operatoriaus diagonaliuosius matricinius elementus. Taigi

$$R_{nm} = \left(e^{-\beta \hat{H}_0} \right)_{nm} + \left(e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}_1 \right)_{nm}. \quad (3.244)$$

Pasinaudoję tuo, kad operatorių sandaugos matricinis elementas lygus sudauginamų operatorių matricių sandaugos matriciniam elementui ir taikydami (3.216), randame

$$\left(e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}_1 \right)_{nm} = \sum_m \left(e^{-\beta \hat{H}_0} \right)_{nm} S_{1mn} = e^{-\beta E_{0n}} S_{1mn}. \quad (3.245)$$

Čia pasinaudota tuo, kad

$$\left(e^{-\beta \hat{H}_0} \right)_{nm} = e^{-\beta E_{0m}} \delta_{nm}. \quad (3.246)$$

Analogiškai

$$S_{1nn} = - \int_0^\beta \sum_{m,l} \left(e^{\beta_1 \hat{H}_0} \right)_{nm} H_{sml} \left(e^{-\beta_1 \hat{H}_0} \right)_{ln} d\beta_1 = - \int_0^\beta e^{\beta_1 E_{0n}} H_{snn} e^{-\beta_1 E_{0n}} d\beta_1 = -\beta H_{snn}, \quad (3.247)$$

čia

$$H_{snn} = \int \varphi_n^+ \hat{H}_s \varphi_n d\tau. \quad (3.248)$$

Vadinas, vietoj (3.244) turime

$$R_{nn} = e^{-\beta E_{0n}} - \beta e^{-\beta E_{0n}} H_{snn}. \quad (3.249)$$

Dabar

$$Z = \sum_n R_{nn} = \sum_n e^{-\beta E_{0n}} - \beta \sum_n e^{-\beta E_{0n}} H_{snn} = Z_0 (1 - \beta \bar{H}_s), \quad (3.250)$$

čia

$$Z_0 = \sum_n e^{-\beta E_{0n}} \quad (3.251)$$

– nesąveikaujančių dalelių sistemos statistinė suma, o

$$\hat{H}_s = \frac{\sum_n e^{-\beta E_{0n}} H_{snn}}{Z_0} \quad (3.252)$$

– sąveikos Hamiltono operatoriaus statistinis vidurkis, apskaičiuotas nesąveikaujančių dalelių kanoniniam skirstiniui.

Laisvoji

energija

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 - \frac{1}{\beta} \ln(1 - \beta \bar{H}_s). \quad (3.253)$$

Nagrinėjamu atveju $\beta\overline{H}_s$ laikytinas mažu lyginant su 1, todėl $\ln(1 - \beta\overline{H}_s) = -\beta\overline{H}_s$. Tuomet

$$F = F_0 + \overline{H}_s, \quad (3.254)$$

čia $F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0$ - nesąveikaujančių dalelių laisvoji energija. Rastose laisvosios energijos išraiškoje atsižvelgta į dalelių sąveiką pirmuoju trikdžių metodo artiniu. Analogišku keliu gali būti surasti ir aukštesniųjų artinių įnašai.

Dar apskaičiuosime energijos vidurkio dalelių sąveikos priedą (3.254) artiniu. Taikydami jau ne kartą naudotą Helmholtco formulę, minėtą priedą išreiškiame lygybe

$$\overline{E}_s = \overline{H}_s - T \left(\frac{\partial \overline{H}_s}{\partial T} \right)_\Psi = \overline{H}_s + \beta \left(\frac{\partial \overline{H}_s}{\partial \beta} \right)_\Psi. \quad (3.255)$$

Pasinaudoję (3.252) išraiška ir atsižvelgę į tai, kad H_{snn} nepriklauso nuo temperatūros, randame

$$\overline{E}_s = \overline{H}_s - \beta (\overline{H_0 H_s} - \overline{H_0} \overline{H_s}), \quad (3.256)$$

čia $\overline{H_0}$ - nesąveikaujančių dalelių energijos vidurkis, o

$$\overline{H_0 H_s} = \frac{\sum E_{0n} H_{snn} e^{-\beta E_{0n}}}{Z_0} \quad (3.257)$$

– operatorių \hat{H}_0 ir \hat{H}_s sandaugos statistinis vidurkis.

(3.256) išraiškos pavidalas gerokai skiriasi nuo kvantinės mechanikos to paties artinio atitinkamos išraiškos, kurioje tėra tik (3.256) dešniosios pusės pirmojo dėmens atitikmuo. Šiuo atveju analogiškos yra kvantinės mechanikos energijos ir laisvosios energijos (3.254) išraiškos. Ši analogija nėra vien matematinis atsitiktinumas, bet turi ir gilesinę prasmę. Kvantinėje (kaip ir klasikinėje) mechanikoje pusiausviros sistemos energija yra mažiausia. Pastovios temperatūros ir pastovaus išorinio parametro sąlygomis, kuriomis esančią sistemą čia nagrinėjome, pusiausviros sistemos mažiausia yra laisvoji energija, o ne energija.

Uždaviniai

1. Įrodykite, kad trinties jėgos veikiamos dalelės fazinis tūris laikui bėgant mažėja eksponentiškai. Ką šitai galėtų reikšti?

2. Įrodykite, kad sistemos, sudarytos iš nesąveikaujančių dalelių, statistinė suma (statistinis integralas) lygi dalelių statistinių sumų (statistinių integralų) sandaugai. Šis teiginys galioja ir didžiajai statistinei sumai. Įrodykite.

3. Funkcijos $\varphi_n(\vec{r})$ yra (3.3) lygties sprendiniai, sudarantys uždarają funkcijų bazę. Įrodykite, kad

$$\sum_n \varphi_n^+(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}) = \delta(\vec{r}' - \vec{r}).$$

Nuoroda. Išskleiskite $\delta(\vec{r}' - \vec{r})$ funkcijomis $\varphi_n(\vec{r})$.

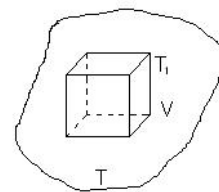
4. Išveskite (3.47) remdamiesi Maksvelio bei Maksvelio ir Bolcmano skirstiniais. Nuoroda: \bar{n}_i klasikiniu artiniu atitinka dalelių skaičius tenkantis vienetiniam judesio kiekio, arba vienetiniam koordinačių ir judesio kiekio intervalui.

5. Klasikinio artinio cheminis potencialas $\mu < 0$. Pagal μ prasmę, išplaukiančią iš pagrindinės statistinės termodinamikos lygybės, išeitu, kad idealiųjų dujų vidutinį dalelių skaičių padidinus 1, dujų energija turėtų sumažėti. Kaip šią išvadą suderinti su idealiųjų dujų energijos išraiška $\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} k T$? Nuoroda. Minėta μ savybė išplaukia iš sąlygos, jog $\bar{N} \rightarrow \bar{N} + 1$, entropija ir tūris nepakinta. Pasinaudokite (2.139) entropijos išraiška.

6. Įrodykite, jog kvantinėms dujoms galioja (3.101) lygybė. Nuoroda. Suintegruokite (3.59) dalimis.

7. Įrodykite, kad Bozės dujų kondensato entropija $S \rightarrow k \ln \bar{N}$, kai $T \rightarrow 0$. Nuoroda. Pasinaudokite (2.167) ir λ (3.52) pirmuoju dėmeniu bei (3.109) išraiška.

8. Absoliučiai juodas kubo formos kūnas, kurio tūris V , yra tuščiame inde, kurio sienos absoliučiai juodos ir turi pastovią temperatūrą T (pav.). Kokį energijos kiekį per vienetinę trukmę reikia suteikti kubui, kad jo temperatūra išliktų pastovi ir lygi T . Nuoroda. Kai $T_1 = T$ – sistema statistinės pusiausvyros.



9. Įrodykite, kad (3.148) ir (3.149) koeficientų matricas sieja lygybė $B = A^{-1}$.

10. Klasikiniu artiniu apskaičiuokite anharmoninio osciliatoriaus šiluminės talpos anharmoninį priedą. Osciliatorius vienmatis, o potencinės energijos anharmoninis dėmuo lygus γx^3 . Nuoroda. Anharmoninį potencinės energijos priedą laikykite mažu.

11. Išvedant (3.179) nepaisyta eksponentiškai mažų dėmenų. Atsižvelkite į juos ir nustatykite, kiek T turi būti mažesinė už T_D , kad šių dėmenų įnašas (3.180) išraiškoje būtų mažesnis už 1%. Nuoroda. (3.178) integralą keiskite šitaip:

$$\int_0^{T_D/T} \dots dx = \int_0^{\infty} \dots dx - \int_{T_D/T}^{\infty} x^3 e^{-x} dx.$$

Dešniosios pusės antrąjį integralą suintegruokite.

12. Įrodykite, kad plokščiastruktūrių kitųjų kūnų (pvz., grafito, deimanto) šiluminė talpa žemoje temperatūroje $\sim T^2$. Nuoroda. Šių medžiagų virpesių fazinė erdvė keturmatė.

13. šveskite Debajaus interpoliacinę formulę.

14. Atominės vandenilio dujos yra inde, kurio tūris $V \gg NV_0$; čia $V_0 = \frac{4\pi}{3} a_0^3$, a_0 – Boro radiusas. Laikant, kad kiekvienas atomas yra srityje, kurios tūris V/N , žemiausios energijos vertės ($n_r=1$, $l=0$) postūmis dėl tūrio baigtinumo

$$\Delta \varepsilon_{10} = 8 \frac{me^4}{\hbar^2} \left(\frac{V}{NV_0} \right)^{\frac{2}{3}} e^{-2 \left(\frac{V}{NV_0} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

(žiūr. J. Kaladė, A. Savukynas Lietuvos fiz.rinkinys, Nr.4, 489p (1973)). Apskaičiuokite atomų vidinės sandaros nulemtą slėgio priedą Δp (3.190) sąlygomis. Palyginkite Δp ir to paties tūrio idealiųjų dujų slėgį p_0 kambario temperatūroje, kai $V = 500NV_0$. Nuoroda. Pasinaudokite (3.192). Ats.: $\Delta p/p = 0.36$,

$$\Delta p = \frac{16}{3} \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{V_0} e^{-2 \left(\frac{V}{NV_0} \right)^{\frac{1}{3}}}.$$

16. Įrodykite, kad $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\Psi} > 0$. Nuoroda. Pasinaudokite (2.83), (2.87). Ats.:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\Psi} = \frac{1}{kT^2} \overline{(\Delta E)^2} \equiv \frac{1}{kT^2} \overline{(E - \bar{E})^2} > 0,$$

$\overline{(\Delta E)^2}$ - energijos dispersija.

17. Išveskite (3.211) ir (3.212). Nuoroda. Sudarykite išraiškas, turinčias mažus daugiklius

$$e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}}, e^{-\frac{E_1 - E_n}{kT}}$$

atitinkamai ir skleiskite mažų dydžių laipsnių eilutėmis.

18. Išreiškite šiluminės talpos C_V dalelių sąveikos priedą pirmuoju trikdžių metodo artiniu. Nuoroda. Pasinaudokite (3.256) išraiška.

Literatūra

1. J. Kaladė, V. Mickevičius, D. Grabauskas. Termodinamika ir statistinė fizika. Vilnius, „Mokslas“, 1982.
2. W. Greiner, L. Neise, H. Stöcher. Theoretische Physik. B9 Thermodynamik und Statistische Mechanik. Harri Deutsch Verlag, Frankfurt a. M. , 1987.
3. M. Toda, R. Kubo, N. Saito. Statistical Physics I. Springer V. , 1995.

Papildoma literatūra

1. J. Kaladė. Kvantinė statistika. VU leidykla, 1991.
2. B. N. Roy. Fundamentals of Classical and Statistical Thermodynamic. Wiley, Higher Education, 2002.