

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА–БОЛЬЦМАНА

Частицы идеального газа, находящиеся при температуре  $T$  в объеме  $V$  во внешнем потенциальном поле, хаотически двигаются по всем направлениям и со всеми скоростями. Получим распределения частиц по скоростям, импульсам, энергии и координатам. Распределение по скоростям без внешнего поля получил Уотерстон в 1843 г. и Максвелл в 1859 г. Распределения по импульсам и координатам во внешнем поле установил Больцман в 1866 г.

Распределение по скоростям, импульсам и энергии без внешнего поля называется *распределением Максвелла*. Распределение по координатам во внешнем поле – *распределением Больцмана*.

### Распределения по координатам и импульсам

Идеальный равновесный газ из  $N$  тождественных частиц при фиксированных температуре и объеме описывается каноническим распределением

$$dW(X) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N w_1(X_i) dX_i.$$

Плотность вероятности распределения по фазовому пространству микросостояний частицы  $i$  с гамильтонианом  $H_1(X_i)$  равна

$$w_1(X_i) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X_i)/kT},$$

где

$$dX_i = \frac{1}{h^f} d^f q_i d^f p_i;$$

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X_i)/kT} dX_i.$$

Для трехмерной классической частицы, движущейся поступательно во внешнем поле с потенциальной энергией  $u(x, y, z)$ , используем

$$H_1(X_1) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + u(x, y, z),$$

$$dX_1 = \frac{1}{h^3} d^3 r d^3 p.$$

Кинетическая энергия, зависящая от импульса, и потенциальная энергия, зависящая от координат, являются слагаемыми гамильтониана. В каноническом распределении гамильтониан находится в показателе экспоненты. Поэтому распределения по координатам и импульсам являются сомножителями в результирующем распределении

$$w_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = w_{1,\mathbf{p}}(\mathbf{p}) w_{1,\mathbf{r}}(\mathbf{r}),$$

$$Z_1 = Z_{1,\mathbf{p}} Z_{1,\mathbf{r}},$$

где

$w_{1,\mathbf{p}}(\mathbf{p})$  – *распределение Максвелла*, т. е. вероятность обнаружения импульса частицы в единичном интервале около значения  $\mathbf{p}$ ;

$w_{1,\mathbf{r}}(\mathbf{r})$  – *распределение Больцмана*, т. е. вероятность обнаружения координаты частицы в единичном интервале около значения  $\mathbf{r}$ .

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Частица газа при температуре  $T$  может иметь тепловую скорость от очень малых до сколь угодно больших значений. Вероятности разных значений отличаются. Получим распределения по импульсам, скоростям, энергиям в декартовых и сферических координатах без внешнего поля. Для атомов учитываем лишь поступательное движение. Газ считаем трехмерным.

### Распределение по импульсам

В декартовых координатах используем

$$H_{1,kin} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2},$$

$$dX_1 = \frac{1}{h^3} d^3r d^3p.$$

Каноническое распределение для частицы

$$dW_1(X_1) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1$$

получает вид

$$dW_1(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{h^3 Z_1} \exp \left[ -\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] d^3 r d^3 p.$$

Интегрируем по координатам, используем

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

получаем **вероятность обнаружения частицы газа с импульсом в интервале  $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$**

$$\begin{aligned} dW_1(p_x, p_y, p_z) &= \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z = \\ &= w(p_x) w(p_y) w(p_z) dp_x dp_y dp_z, \end{aligned} \quad (2.41)$$

где **плотность вероятности**

$$w(p_x) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2}} \exp \left( -\frac{1}{2mkT} p_x^2 \right) \quad (2.41a)$$

– **вероятность обнаружения частицы с проекцией импульса на ось  $x$  в единичном интервале около значения  $p_x$  и с любыми проекциями на оси  $y$  и  $z$** . Выполняется нормировка

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(p_i) dp_i = 1$$

с учетом интеграла Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a}.$$

### Распределение по проекции скорости

В (2.41)

$$dW_1(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z$$

заменяем импульс на скорость

$$p_i = m v_i, \quad dp_i = m dv_i,$$

находим распределение по проекциям скорости

$$dW_1(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z \quad (2.41б)$$

– **вероятность обнаружения частицы со скоростями в интервале**  $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$ .

Интегрируем (2.41б) по  $v_y$  и  $v_z$  в пределах  $(-\infty, \infty)$ , используем интеграл Пуассона. Получаем **вероятность обнаружения частицы с проекцией скорости в интервале**  $(v_x, v_x + dv_x)$

$$dW_1(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x = f(v_x) dv_x, \quad (2.42)$$

где **функция распределения по проекции скорости**

$$f(v_x) \equiv \frac{dW_1(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{n} \frac{dn(v_x)}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) \quad (2.42a)$$

– **относительное число частиц с проекцией скорости в единичном интервале около**  $v_x$ ;

$n$  – **концентрация частиц** – число частиц в единице объема со всеми скоростями;

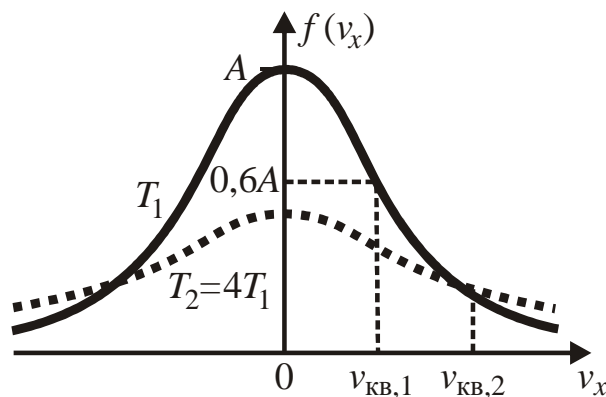
$dn(v_x)$  – концентрация частиц со скоростями в интервале  $dv_x$  около  $v_x$ ;

$\frac{dn(v_x)}{dv_x}$  – концентрация частиц со скоростями в единичном интервале

около  $v_x$ .

При  $v_x = 0$  функция максимальна

$$f(0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \equiv A.$$



Выполняется нормировка

$$\int_{-\infty}^{\infty} dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1,$$

$$\int dn(v_x) = n.$$

Следовательно:

- при любой температуре площадь под кривой равна единице;
- с ростом  $T$  максимум понижается, график расширяется, увеличивается вероятность обнаружить частицу с большей скоростью;
- при  $T \rightarrow 0$  с учетом

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} e^{-x^2/\varepsilon}$$

распределение становится дельта-функцией

$$f_{T \rightarrow 0}(v_x) = \delta(v_x),$$

частицы останавливаются.

### Средняя и средняя квадратичная проекции скорости

Гамильтониан и распределение (2.42а) зависят от квадрата скорости, направления по- и против оси  $x$  равновероятны. Средняя проекция скорости

$$\overline{v_x} \equiv \int v_x dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = 0.$$

Средний квадрат проекции скорости

$$\overline{v_x^2} \equiv \int v_x^2 dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x,$$

и средняя квадратичная проекция скорости

$$v_{x,\hat{a}} \equiv \sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (2.426)$$

увеличивается с ростом температуры. Для доказательства (2.426) подставляем распределение (2.42а)

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right),$$

находим

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = 2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \frac{kT}{m},$$

где использовано

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right),$$

$$z = 2, \quad a = \frac{2kT}{m}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

Выполняется

$$f(v_x, \hat{a}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-1/2} \approx 0,6 A.$$

### Распределение в сферических координатах

Получим распределение по модулю скорости и по углам, используя сферические координаты. В распределении (2.41б)

$$dW_1(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x dv_y dv_z$$

переходим от декартовых к сферическим координатам. Используем

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 dv d\Omega,$$

где

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi, \quad v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2.$$

Получаем вероятность обнаружения частицы с модулем скорости в интервале  $dv$  около  $v$  и в интервале телесного угла  $d\Omega$  около направления  $(\varphi, \theta)$

$$dW_1(v, \theta, \varphi) = \frac{dn(v, \theta, \varphi)}{n} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv d\Omega, \quad (2.43)$$

где  $dn(v, \theta, \varphi)$  – концентрация частиц со скоростями в указанных интервалах;  $n$  – концентрация частиц со всеми значениями скорости.

### Распределение по модулю скорости

Интегрируем (2.43) по углам, учитываем

$$\int d\Omega = 4\pi$$

и находим **вероятность обнаружения частицы с любыми направлениями движения и с модулем скорости в интервале**  $(v, v + dv)$

$$dW_1(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \equiv F(v) dv, \quad (2.44)$$

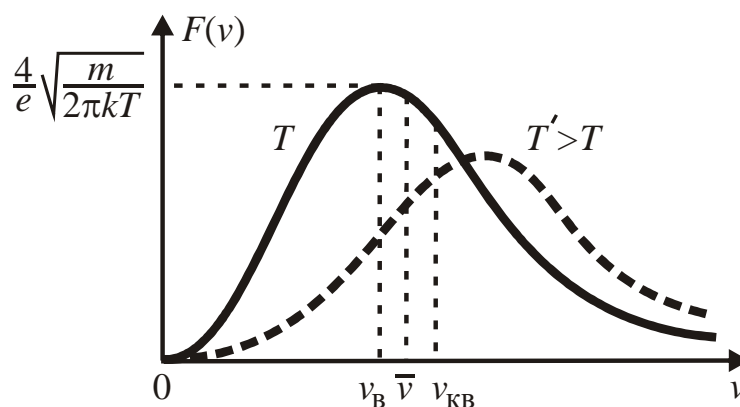
где **функция распределения по модулю скорости**

$$F(v) \equiv \frac{dW(v)}{dv} = \frac{1}{n} \frac{dn(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2, \quad (2.44a)$$

или относительное число частиц с модулем скорости в единичном интервале около  $v$ ;

$dn(v)$  – концентрация частиц с модулем скорости в интервале  $(v, v + dv)$ ;

$\frac{dn(v)}{dv}$  – концентрация частиц с модулем скорости в единичном интервале около  $v$ .



Выполняется нормировка вероятности

$$\int_0^{\infty} dW_1(v) = \int_0^{\infty} F(v) dv = 1.$$

Площадь под кривой равна единице при любой температуре. Функция максимальна при **наиболее вероятной скорости**  $v_{\hat{a}}$ . При  $v \ll v_{\hat{a}}$  график является параболой. При  $v \gg v_{\hat{a}}$  функция экспоненциально убывает. С ростом температуры максимум распределения понижается и сдвигается вправо, увеличивается вероятность обнаружить частицу с большей скоростью, уменьшается вероятность обнаружить частицу с малой скоростью.

### Наиболее вероятная скорость

Для наиболее вероятной скорости функция распределения максимальна

$$F(v_{\hat{a}}) \equiv \max.$$

Из условия

$$\left. \frac{dF(v)}{dv} \right|_{v=v_B} = 0$$

с учетом (2.44а)

$$F(v) = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2$$

находим наиболее вероятную скорость

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.45)$$

### Средняя скорость

Используем

$$\bar{v} \equiv \int v dW_1(v) = \int_0^{\infty} v F(v) dv.$$

Подставляем (2.44а)

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2,$$

находим

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2.46)$$

При вычислении использовано

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right),$$

$$z=3, \quad a = \frac{2kT}{m}, \quad \tilde{A}(2) = 1.$$

### Средняя квадратичная скорость

Для

$$\overline{v^2} \equiv \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv,$$

находим



$$v_{\text{KB}} \equiv \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.47)$$

### Распределение по энергии

В распределении по модулю скорости (2.44)

$$dW_1(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

заменяем

$$\frac{mv^2}{2} = \varepsilon, \quad v = \sqrt{\frac{2}{m}} \varepsilon^{1/2}, \quad v^2 dv = \frac{\sqrt{2}}{m^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  – кинетическая энергия частицы. Получаем **вероятность энергии частицы в интервале**  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \equiv w(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.48)$$

где **распределение Максвелла по энергии**

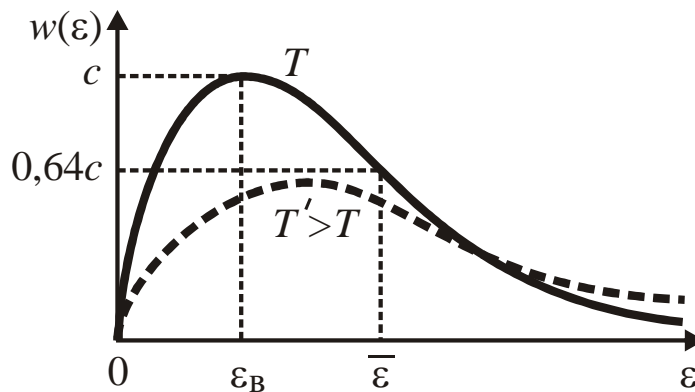
$$w(\varepsilon) \equiv \frac{dW(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{n} \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} \quad (2.48a)$$

– относительное число частиц с энергией в единичном интервале около  $\varepsilon$ ;  
 $dn(\varepsilon)$  – концентрация частиц с энергией в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ ;

$\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}$  – концентрация частиц с энергией в единичном интервале около  $\varepsilon$ .

Выполняется нормировка

$$\int_0^{\infty} w(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad \int dn(\varepsilon) = n.$$



Площадь под кривой равна единице при любой температуре. Функция максимальна при **наиболее вероятной энергии**  $\varepsilon_{\hat{a}}$ . При  $\varepsilon \ll \varepsilon_{\hat{a}}$  график является параболой с горизонтальной осью. При  $\varepsilon \gg \varepsilon_{\hat{a}}$  функция экспоненциально убывает. С ростом температуры максимум функции понижается и сдвигается вправо. Увеличивается вероятность обнаружить частицу с большей энергией, уменьшается вероятность обнаружить частицу с низкой энергией.

### Наиболее вероятная энергия

При наиболее вероятной энергии функция распределения максимальна

$$w(\varepsilon_{\hat{a}}) \equiv \max.$$

Из условия

$$\left. \frac{dw(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_B} = 0$$

с учетом (2.48a)

$$w(\varepsilon) = C \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT}$$

находим наиболее вероятную энергию

$$\varepsilon_B = \frac{1}{2} kT. \quad (2.49)$$

Выполняется

$$w(\varepsilon_{\hat{a}}) = \sqrt{\frac{2}{\pi e}} \frac{1}{kT} \equiv c.$$

### Средняя энергия

Используем плотность вероятности (2.48a)

$$w(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT},$$

получаем среднюю энергию

$$\bar{\varepsilon} \equiv \int_0^{\infty} \varepsilon w(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} kT. \quad (2.50)$$

Результат согласуется с теоремой о распределении кинетической энергии трехмерной частицы по степеням свободы. При  $T = 300\text{K}$  находим

$$\bar{\varepsilon} \approx \frac{1}{30} \text{эВ}.$$

При вычислении

$$\int_0^{\infty} \varepsilon w(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT$$

использовано

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x/a} dx = a^{z+1} \Gamma(z+1),$$

$$a = kT, \quad z = 3/2, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}.$$

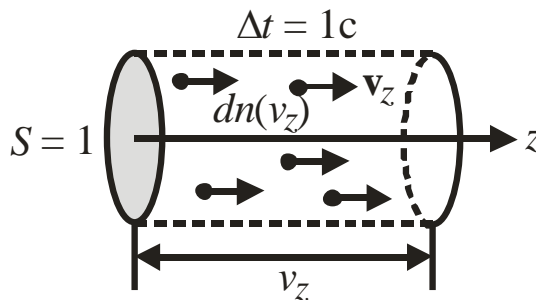
## ПОТОК ЧАСТИЦ

Частицы газа в сосуде имеют всевозможные направления и величины скорости. Если в стенке сосуда имеется отверстие, то из сосуда в вакуум выходит поток частиц. При малом размере отверстия по сравнению с размером сосуда и с длиной свободного пробега частицы наличие отверстия не изменяет существенно распределение частиц по скоростям, которое существует в закрытом сосуде. Найдем количество частиц, выходящих из отверстия за единицу времени, и величину импульса и энергии, которые они переносят за единицу времени.

**Плотность потока частиц  $\overline{j_z}$  по оси  $z$  есть среднее число частиц газа, проходящих за 1с через единичную площадку, перпендикулярную оси  $z$ .** Независимые движения по  $x$  и  $y$  не влияют на результат, поэтому считаем эти скорости нулевыми.

Пусть в начальный момент частицы со скоростями в интервале  $(v_z, v_z + dv_z)$  заполняют цилиндр с образующей длиной  $v_z$ , параллельной оси  $z$ , и площадью основания  $S = 1$ . Концентрация частиц  $dn(v_z)$ . Через 1с все эти частицы пересекут правый торец цилиндра и выйдут из него. Их число равно произведению объема цилиндра на концентрацию частиц

$$v_z dn(v_z).$$



Суммируем по всем значениям скорости с положительной проекцией и получаем плотность потока частиц

$$\overline{j_z} = \int_{v_z > 0} v_z dn(v_z).$$

Используем (2.42а)

$$dn(v_z) = n f(v_z) dv_z$$

где

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right),$$

тогда

$$\overline{j_z} = n \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z. \quad (2.51)$$

Вычисляем интеграл

$$\int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

где использовано

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right),$$

$$z=1, \quad a = \frac{2kT}{m}, \quad \tilde{\Gamma}(1) = 1.$$

Получаем

$$\overline{j_z} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (2.52)$$

— плотность потока частиц, движущихся в положительную сторону оси  $z$ , или число соударений частиц со стенкой единичной площади за 1 с. Использована средняя скорость (2.46)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Такой же поток (2.52) идет в любом направлении в газе. Чем выше температура и концентрация, тем больше плотность потока частиц.

Если каждая частица несет заряд  $e$ , то их движение в определенном направлении создает электрический ток, плотность тока

$$j_e = e \overline{j_z} = \frac{1}{4} e n \bar{v}.$$

Результирующий ток отсутствует из-за равноправия всех направлений.

## ПОТОК ИМПУЛЬСА

Плотность потока импульса  $\overline{I_z}$  по оси  $z$  есть средний импульс, переносимый частицами газа за 1с через единичную площадку, перпендикулярную оси  $z$ . Рассматриваемое число частиц со скоростями в интервале  $(v_z, v_z + dv_z)$  равно

$$v_z dn(v_z) = n v_z f(v_z) dv_z.$$

Каждая частица несет импульс  $p_z = mv_z$ . Общий импульс

$$nmv_z^2 f(v_z) dv_z.$$

Суммируем по положительным значениям скорости и получаем

$$\overline{I_z} = mn \int_0^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z = \frac{1}{2} nkT. \quad (2.53)$$

При вычислении

$$\int_0^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_z^2 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z = \frac{kT}{2m}$$

использовано

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right),$$

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right),$$

$$z=2, \quad a = \frac{2kT}{m}, \quad \tilde{\Gamma}\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Если стенка поглощает падающие на нее частицы, то импульс частиц передается стенке. Переданный импульс за единицу времени равен действующей силе. Если импульс получает единица площади стенки, то сила равна давлению на стенку. Следовательно, стенка, поглощающая частицы, испытывает давление

$$P_{\text{и аë}} = \overline{I_z} = \frac{1}{2} nkT.$$

Если стенка упруго отражает падающие на нее частицы, то давление удваивается

$$P_1 \delta \delta = 2 \overline{I_z} = nkT.$$

Полученное равенство с учетом  $n = \frac{N}{V}$ ,  $N = \frac{m}{\mu} N_A$  является уравнением идеального газа

$$PV = NkT = \frac{m}{\mu} RT.$$

## ПОТОК ЭНЕРГИИ

**Плотность потока энергии  $\overline{E_z}$  по оси  $z$  есть средняя энергия, переносимая частицами газа за 1с через единичную площадку, перпендикулярную оси  $z$ .** Частица несет энергию, связанную с движением по трем направлениям

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2) + \frac{m}{2}v_z^2.$$

Для потока вдоль оси  $z$  оси  $x$  и  $y$  равноправны, тогда

$$\varepsilon = mv_x^2 + \frac{m}{2}v_z^2.$$

Движения по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  происходят независимо, соответствующие вероятности перемножаются. Число частиц, проходящих за 1с через единичную площадку, перпендикулярную оси  $z$ , со скоростями в интервале  $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$  равно

$$n dW_1(v_x) dW_1(v_y) v_z dW_1(v_z),$$

где  $dW_1(v_i)$  – вероятность наличия у частицы проекции скорости на ось  $i$  в интервале  $(v_i, v_i + dv_i)$ . Умножаем на энергию частицы, суммируем по всем возможным проекциям, и получаем плотность потока энергии

$$\overline{E_z} = n \iiint_{\substack{v_z > 0, \\ -\infty < v_x, v_y < \infty}} \varepsilon dW_1(v_x) dW_1(v_y) v_z dW_1(v_z).$$

Подставляем

$$\varepsilon = mv_x^2 + \frac{m}{2}v_z^2,$$

находим

$$\overline{E_z} = mn \iiint_{v_z > 0} v_x^2 dW_1(v_x) dW_1(v_y) v_z dW_1(v_z) +$$

$$+\frac{mn}{2} \iiint_{v_z>0} dW_1(v_x) dW_1(v_y) v_z^3 dW_1(v_z).$$

Интегралы разделяются

$$\begin{aligned} \overline{E_z} = mn \int_{-\infty < v_x < \infty} v_x^2 dW_1(v_x) \int_{-\infty < v_y < \infty} dW_1(v_y) \int_{v_z > 0} v_z dW_1(v_z) + \\ + \frac{mn}{2} \int_{-\infty < v_x < \infty} dW_1(v_x) \int_{-\infty < v_y < \infty} dW_1(v_y) \int_{v_z > 0} v_z^3 dW_1(v_z). \end{aligned}$$

Используем нормировку вероятности

$$\int_{-\infty < v_x < \infty} dW_1(v_x) = 1, \quad \int_{-\infty < v_y < \infty} dW_1(v_y) = 1,$$

получаем

$$\overline{E_z} = mn \int_{-\infty < v_x < \infty} v_x^2 dW_1(v_x) \int_{v_z > 0} v_z dW_1(v_z) + \frac{mn}{2} \int_{v_z > 0} v_z^3 dW_1(v_z).$$

Для вычисления интегралов используем:  
вероятность (2.42)

$$dW_1(v_x) = f(v_x) dv_x,$$

$$dW_1(v_z) = f(v_z) dv_z,$$

плотность потока частиц (2.51)

$$n \int_{v_z > 0} v_z dW_1(v_z) = n \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = \overline{j_z},$$

средний квадрат проекции скорости (2.42б)

$$\int_{-\infty < v_x < \infty} v_x^2 dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \equiv \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}.$$

В результате

$$\overline{E_z} = kT \overline{j_z} + \frac{mn}{2} \int_0^{\infty} v_z^3 f(v_z) dv_z.$$

Вычисляем

$$\int_0^{\infty} v_z^3 f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_z^3 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{kT}{m}\right)^{3/2},$$

где учтено

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)$$

и использовано

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right),$$

$$z=3, \quad a = \frac{2kT}{m}, \quad \tilde{A}(2)=1.$$

С учетом

$$\overline{j_z} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

находим

$$\frac{mn}{2} \int_0^{\infty} v_z^3 f(v_z) dv_z = kT \overline{j_z}.$$

В результате *плотность потока энергии*

$$\overline{E_z} = 2kT \overline{j_z}. \quad (2.54)$$

Следовательно, *средняя энергия частицы в потоке*

$$\overline{\varepsilon_z} = 2kT, \quad (2.54a)$$

что превышает среднюю энергию частицы в газе (2.50)

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Поток не является равновесным состоянием, к нему не применима теорема о распределении энергии по степеням свободы. Бóльший вклад в поток вносят более быстрые частицы.

## ВЫТЕКАНИЕ ГАЗА ИЗ ОТВЕРСТИЯ СОСУДА В ВАКУУМ

Найдем число частиц, выходящих из круглого отверстия сосуда с газом в вакуум под разными углами и с разными скоростями. Размер отверстия считаем достаточно малым по сравнению с характерным размером сосуда, чтобы вытекающий поток был слабым. В этом случае распределение частиц в сосуде остается равновесным и применимы полученные ранее функции распределения.



Начало системы координат совмещаем с центром отверстия. Ось  $z$  направляем перпендикулярно плоскости отверстия площадью  $S$ . Используем распределение частиц газа по скоростям в сферических координатах (2.43)

$$dn(v, \theta, \varphi) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Для круглого отверстия распределение не зависит от угла  $\varphi$ , интегрируем по  $\varphi$  и получаем концентрацию частиц

$$dn(v, \theta) = n 2\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) \sin \theta d\theta v^2 dv, \quad (\text{П.5.6})$$

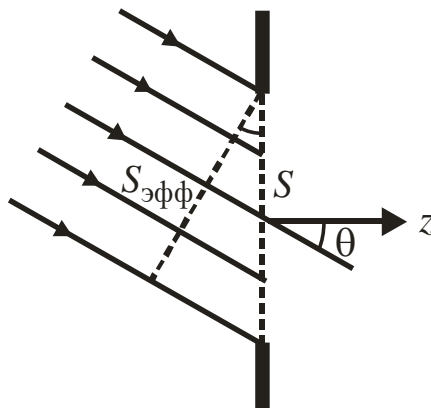
движущихся с модулем скорости в интервале  $(v, v+dv)$  под углом  $(\theta, \theta+d\theta)$ .

Число вылетающих за 1с частиц под углом  $\theta$  к оси отверстия со скоростью  $v$  пропорционально эффективной площади отверстия в направлении движения, показанной на рисунке

$$S_{eff} = S \cos \theta,$$

а также скорости частиц и концентрации

$$dN_{out}(v, \theta) = S_{eff} v dn(v, \theta),$$



Подставляем (П.5.6) и находим **число частиц, вылетающих за 1с через отверстие площадью  $S$  с модулем скорости  $(v, v+dv)$  под углом  $(\theta, \theta+d\theta)$**

$$dN_{out}(v, \theta) = nS 2\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) \sin \theta \cos \theta d\theta v^3 dv. \quad (\text{П.5.7})$$

Интегрируем (П.5.7) по модулю скорости в интервале  $(0, \infty)$ , используя

$$\int_0^{\infty} x^z e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right),$$

$$z=3, \quad a = \frac{2kT}{m}, \quad \tilde{A}(2)=1,$$

и находим число частиц, вылетающих за 1с со всеми скоростями под углом  $(\theta, \theta + d\theta)$

$$dN_{out}(\theta) = S n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \sin 2\theta d\theta = S \overline{j_z} \sin 2\theta d\theta, \quad (\text{П.5.8})$$

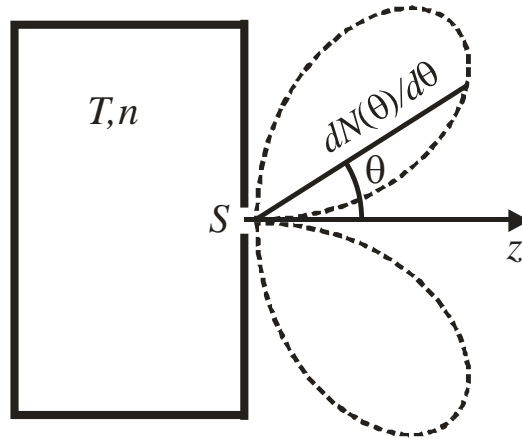
где плотность потока частиц, подходящих к отверстию, равно (2.52)

$$\overline{j_z} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}.$$

Используя (П.5.8), получаем число частиц, вылетающих в единичный интервал угла около значения  $\theta$ , или функцию распределения по направлениям

$$\frac{dN_{out}(\theta)}{d\theta} = \overline{j_z} S \sin 2\theta.$$

Функция показана пунктиром на рисунке. При  $\theta=0$  распределение зануляется из-за обращения в нуль телесного угла  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ , через который идет поток частиц. Максимум распределения соответствует  $\theta = 45^\circ$ .



Распределение (П.5.7)

$$dN_{out}(v, \theta) = nS 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \sin \theta \cos \theta d\theta v^3 dv$$

интегрируем по углу  $\theta$  в интервале  $(0, \pi/2)$ . Используем

$$\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \int_0^{\pi/2} \sin \theta d(\sin \theta) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{2},$$

находим число частиц, вылетающих за 1с по всем направлениям со скоростями в интервале  $(v, v + dv)$ :

$$dN_{out}(v) = \pi n S \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^3 dv. \quad (\text{П.5.9})$$

Интегрируем (П.5.8) по углу, или (П.5.9) по скорости, и получаем **число частиц, вылетающих через отверстие за секунду со всеми скоростями и под всеми углами**

$$N_{out} = nS \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \overline{j_z} S. \quad (\text{П.5.10})$$

Результат очевиден, поскольку плотность потока частиц  $\overline{j_z}$  равно числу частиц, движущихся со скоростями  $0 < v_z < \infty$ , и произвольными  $v_x, v_y$ , и пересекающих единичную площадку, перпендикулярную оси  $z$ , за одну секунду. Все эти частицы выходят через отверстие.

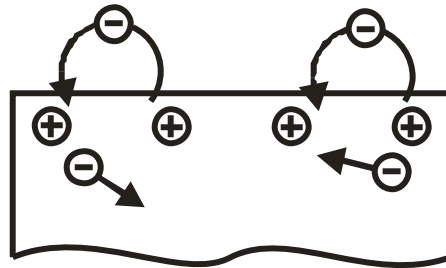
## ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

У элементов первой группы таблицы Менделеева (Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au) валентный электрон слабо связан с ядром. При объединении атомов в кристалл возникают взаимные возмущения и валентные электроны отсоединяются от атомов, становятся свободными и такой кристалл называется «металлом» от греч. μεταλλεύω – «копать руду». Решетка положительных ионов экранирует заряд электрона на расстояниях порядка периода решетки. В результате электроны не оказывают силового воздействия друг на друга и образуют идеальный газ. Концентрация электронов пропорциональна концентрации узлов решетки  $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . При  $T \sim 300 \text{ К}$  средняя энергия электрона

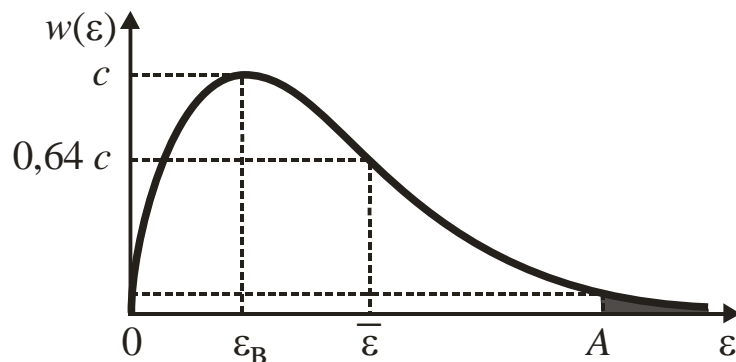
$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \cong \frac{1}{30} \text{ эВ},$$

он движется со скоростью  $\sim 100 \text{ км/с}$ .

На границе металл–вакуум существует двойной электрический слой, препятствующий выходу электронов из металла. Внешний слой образует облако электронов, кратковременно выходящих по инерции и возвращающихся назад под действием притяжения не скомпенсированных положительных ионов. Внутренний слой создают положительные ионы узлов решетки, не скомпенсированные вышедшими электронами.



Объем металла для электрона оказывается потенциальной ямой с работой выхода  $A \approx 5 \text{ эВ}$ . Поскольку  $\bar{\epsilon} \ll A$ , то из металла выходит малая часть электронов, соответствующих хвосту распределения Максвелла. Вероятность выхода электрона из металла равна заштрихованной площади на рисунке распределения плотности вероятности по энергии. Найдем эту величину.



**Формула Ричардсона.** Минимальную скорость электрона  $v_0$ , необходимую для выхода из металла, находим из закона сохранения энергии

$$\frac{mv_0^2}{2} = A, \quad v_0 = \sqrt{\frac{2A}{m}}.$$

По аналогии с плотностью потока частиц вдоль оси  $z$  (2.51), перпендикулярной поверхности металла, в виде

$$\overline{j_z} = \int_0^{\infty} v_z dn(v_z),$$

где

$$dn(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z,$$

находим плотность потока электронов со скоростью, превышающей пороговое значение

$$\overline{(j)_{out}} = \int_{v_0}^{\infty} v_z dn(v_z) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) v_z dv_z.$$

Интеграл вычисляем заменой аргумента

$$v_z^2 = t, \quad v_z dv_z = \frac{1}{2} dt,$$

$$\int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) v_z dv_z = \frac{1}{2} \int_{v_0^2=2A/m}^{\infty} \exp\left(-\frac{m}{2kT} t\right) dt = \frac{kT}{m} e^{-A/kT}.$$

В результате плотность потока электронов из металла

$$\overline{(j)_{out}} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-A/kT} = \overline{j_z} e^{-A/kT}. \quad (\text{П.5.12})$$

Здесь

$$\overline{j_z} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

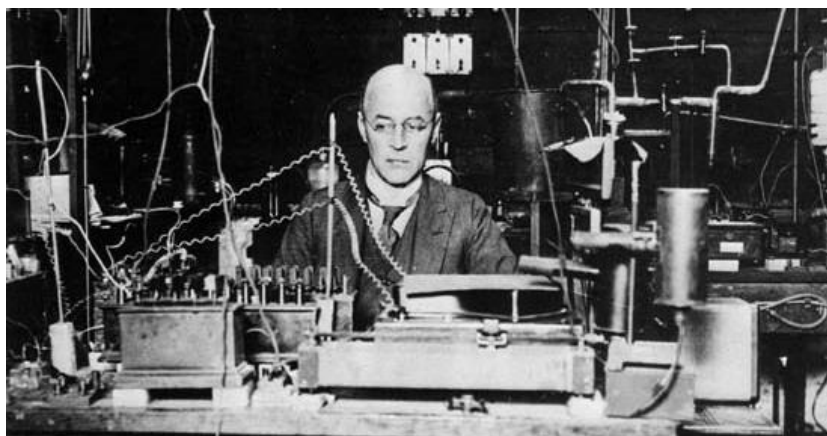
– плотность потока электронов, движущихся из объема металла к поверхности; множитель

$$e^{-A/kT} = W_{1,out}$$

является вероятностью выхода электрона из металла. Для плотности электрического тока термоэмиссии получаем **формулу Ричардсона** (1901 г.)

$$j_e = e \overline{j_{out}} = \frac{1}{4} en \bar{v} e^{-A/kT}. \quad (\text{П.5.13})$$

Теоретические и экспериментальные исследования Ричардсона в области термоэлектронной эмиссии удостоены Нобелевской премии 1928 г. Эти результаты открыли путь развития **ламповой электроники**, просуществовавшей до середины XX века. Ей на смену пришла **полупроводниковая электроника**.



Оуэн Вильямс Ричардсон (1879–1959)

### Время выхода частицы из потенциальной ямы

У частицы, находящейся в потенциальной яме глубиной  $A$ , благодаря тепловому движению имеется вероятность получить энергию, достаточную для выхода из ямы, то есть для преодоления потенциального барьера высотой  $A$ . Найдем характерное время ожидания такой энергии, то есть **время выхода**  $\tau$ .

Применяем к одной частице определение плотности потока

$$\overline{(j)_{out}} \equiv (\text{число вышедших частиц})/(\text{время выхода}) = \frac{1}{\tau}.$$

Подставляем (П.5.12)

$$\overline{(j)_{out}} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-A/kT},$$

находим **закон Аррениуса** (1889 г.)

$$\tau(A) = \tau_0 e^{A/kT}, \quad (\text{П.5.14})$$

где  $\tau_0$  – характерное время выхода при  $A=0$ . **Время выхода частицы возрастает экспоненциально с ростом глубины ямы.** Закон используется для описания температурной зависимости скорости протекания термоактивированных процессов – диффузии, распада, изомеризации в твердых телах и атомных кластерах. Например, для термической фрагментации фуллерена  $C_{60}$  получено  $\tau_0 \approx 10^{-17}$  с и энергия активации  $A \approx 6,5$  эВ.

Вероятность события обратно времени его реализации, тогда из (П.5.14) получаем вероятность преодоления частицей потенциального барьера

$$W(A) = W_0 e^{-A/kT}.$$

Результат согласуется с формулой Ричардсона и с вероятностью туннельного перехода.



Сванте Август Аррениус  
(1859–1927)

Аррениус – шведский физико-химик и астрофизик, лауреат Нобелевской премии по химии 1903 г. Разработал теорию проводимости электролитов на основе **диссоциации молекул** растворенного вещества на ионы. Заложил основы **химической кинетики**. В 1896 г. обосновал роль углекислого газа в **парниковом эффекте** атмосферы.

Солнце с температурой  $\sim 5000$  К имеет максимум излучения в оптическом и ближнем инфракрасном диапазоне  $\lambda = (0,4–1,5)$  мкм. Такое излучение не задерживается атмосферой и проходит к земле.

Земля имеет температуру  $\sim 300$  К, ее тепловое излучение лежит в дальнем инфракрасном диапазоне  $\lambda = (8–28)$  мкм и поглощается газами  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , входящими в состав атмосферы. В результате падающая на землю энергия превышает выходящую энергию, температура нижних слоев атмосферы повышается. Парниковый эффект для Земли  $\Delta T = 39$  К. Атмосфера Венеры на 96,5% состоит из углекислого газа под давлением 93 атм., парниковый эффект  $\Delta T = 504$  К, в результате температура поверхности Венеры  $470^\circ\text{C}$ .

Аррениус выдвинул гипотезу о **панспермии** – жизнь на Земле вызвана живыми спорами, попавшими на Землю с других планет на кометах и астероидах. Сейчас эта гипотеза считается наиболее вероятной. Космический зонд «Розетта», запущенный в 2004 г. Европейским космическим агентством, приблизился к комете «67Р/Чурюмова–Герасименко». От зонда отделился модуль «Фила» и сел на комету 12 ноября 2014 г. Состав комет близок к веществу, из которого образовалась Земля 4,5 миллиарда лет тому назад. Одной из задач зонда является исследование состава кометы и поиск аминокислот, которые могли быть занесены на Землю и могли создать на ней начало жизни. Комета размером ~10 км находится на расстоянии 600 миллионов км от Земли, сигнал от нее идет 28 мин. В настоящее время аппарат не работает, поскольку его солнечные батареи оказались в тени от соседней скалы.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Идеальный газ из  $N$  частиц находится в объеме  $V$  при температуре  $T$  во внешнем поле. Получим распределение частиц по объему сосуда. При отсутствии внешнего поля все точки объема равноправны. Тепловое движение разбрасывает частицы газа с равной вероятностью по всем точкам объема и концентрация частиц не зависит от координат. В стационарном потенциальном поле частица имеет потенциальную энергию  $u(\mathbf{r})$  и на нее действует сила

$$\mathbf{f} = -\mathbf{grad} u(\mathbf{r}), \quad f_z = -\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z},$$

направленная в сторону быстрого уменьшения потенциальной энергии. Сила перемещает частицы газа в указанном направлении, но их разбрасывает тепловое движение. Конкуренция этих тенденций создает равновесное распределение концентрации частиц по координатам  $n(\mathbf{r})$ .

### Распределение по координатам

При постоянных параметрах газа – объеме  $V$ , числе частиц  $N$ , температуре  $T$  выполняется каноническое распределение микросостояний по фазовому пространству. Для частицы газа в виде материальной точки вероятность обнаружить микросостояние в объеме  $dX_1$  около точки  $X_1$  равна (2.17)

$$dW_1(X_1) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1, \quad dX_1 = \frac{1}{h^3} d^3r d^3p.$$

В гамильтониане частицы



$$H_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + u(\mathbf{r})$$

слагаемые с импульсами и координатами разделены, поэтому распределения по импульсам и координатам являются независимыми сомножителями

$$dW_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{h^3 Z_1} e^{-H_1/kT} d^3 r d^3 p = dW_{1,p}(\mathbf{p}) dW_{1,r}(\mathbf{r}).$$

Интегрируем по импульсам, используя нормировку

$$\int dW_{1,p}(\mathbf{p}) = 1.$$

Получаем *распределение Больцмана по координатам*, или вероятность обнаружения частицы в элементе объема  $d^3 r = dx dy dz$  около точки  $\mathbf{r} = (x, y, z)$

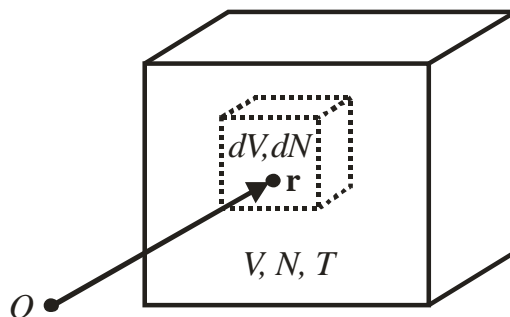
$$dW_1(x, y, z) \equiv \frac{dN(x, y, z)}{N} = \frac{e^{-u(x, y, z)/kT}}{\int_V e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz} dx dy dz, \quad (2.54)$$

где  $u(\mathbf{r}) = u(x, y, z)$  – потенциальная энергия частицы, находящейся в точке  $\mathbf{r}$ . Тогда число частиц в элементе объема  $dV$  около точки  $\mathbf{r}$

$$dN(\mathbf{r}) = N dW_1(\mathbf{r}) = N \frac{e^{-u(\mathbf{r})/kT}}{\int_V e^{-u(\mathbf{r})/kT} dV} dV, \quad (2.55)$$

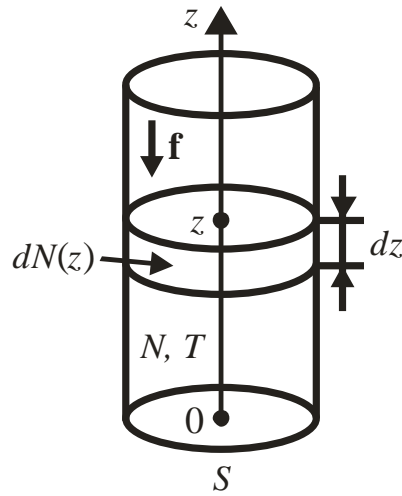
Вероятность и число частиц нормированы

$$\int_V dW_1(\mathbf{r}) = 1, \quad \int_V dN(\mathbf{r}) dV = N$$



Распределение по координатам

Если потенциальная энергия зависит лишь от одной координаты  $u = u(z)$ , то вдоль оси  $z$  действует сила с проекцией  $f_z = -\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z}$ . Мысленно выделяем цилиндрический объем газа с образующей вдоль оси  $z$ .



Газ под действием силы

В формуле (2.54)

$$dW_1(x, y, z) = \frac{e^{-u(x, y, z)/kT}}{\int_V e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz} dx dy dz$$

выполняем интегрирование по  $x$  и  $y$  в пределах цилиндра, и находим

$$dW_1(z) = w_1(z) dz = \frac{dN(z)}{N} = \frac{e^{-u(z)/kT} dz}{\int e^{-u(z)/kT} dz}, \quad (2.55a)$$

где

$dW_1(z)$  — вероятность обнаружения частицы в слое цилиндра толщиной  $dz$  около  $z$ ;

$w_1(z)$  — плотность вероятности, т. е. вероятность обнаружения частицы в слое единичной толщины около  $z$ ;

$N$  — число частиц в объеме всего цилиндра.

Из (2.55a) получаем число частиц в интервале  $(z, z + dz)$  объема цилиндра

$$dN(z) = N \frac{e^{-u(z)/kT}}{\int e^{-u(z)/kT} dz} dz. \quad (2.56)$$

В цилиндре с поперечным сечением  $S$  и общим числом частиц  $N$  в интервале  $(z, z + dz)$  с объемом

$$dV = S dz$$

находится число частиц

$$dN(z) = n(z) S dz .$$

Для **концентрации**

$$n(z) \equiv \frac{dN(z)}{dV} = \frac{dN(z)}{S dz}$$

из (2.56) получаем

$$n(z) = \frac{N}{S} \frac{e^{-u(z)/kT}}{\int e^{-u(z)/kT} dz} . \quad (2.56a)$$

Выполняется нормировка

$$\int n(z) dz = \frac{N}{S} .$$

### Формула Больцмана

Рассмотрим газ в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения  $g$  и с силой тяжести  $mg$ , действующей вниз на частицу массой  $m$ . Ось  $z$  направляем вверх. Тепловая энергия  $kT$  раскидывает частицы газа по разным высотам. Под действием силы тяжести  $mg$  концентрация  $n(z)$  уменьшается с высотой  $z$ . Потенциальная энергия частицы

$$u(z) = mgz .$$

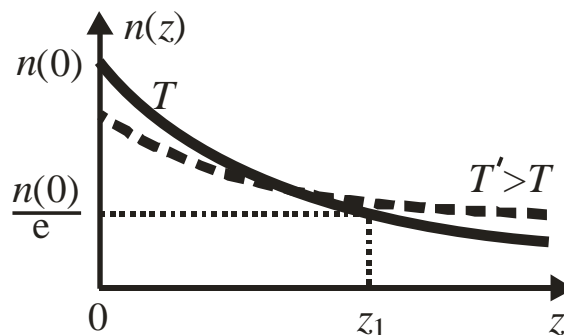
Концентрацию на высоте  $z$  находим из (2.56a)

$$n(z) = \frac{N}{S \int e^{-u(z)/kT} dz} e^{-u(z)/kT}$$

и получаем **формулу Больцмана**

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/kT} , \quad (\text{П.6.1})$$

где  $n(0)$  – концентрация при  $z=0$ . Распределение концентрации частиц газа по высоте показано на рисунке.



На высоте

$$z_1 = \frac{kT}{mg}$$

концентрация уменьшается в  $e \cong 2,72$  раз

$$n(z_1) = \frac{1}{e} n(0).$$

С ростом температуры растет  $z_1$ , уменьшается число частиц на малых высотах и увеличивается число частиц на больших высотах.

Площадь под кривой распределения

$$\int_0^{\infty} n(z) dz = \frac{N}{S}$$

равна числу частиц в вертикально расположенном цилиндре с единичным поперечным сечением.

Если частицы заполняют цилиндр  $0 \leq z < \infty$  с поперечным сечением  $S$ , тогда число частиц в цилиндре

$$N = \int n(\mathbf{r}) dV = S \int_0^{\infty} n(z) dz = S n(0) \int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = S n(0) \frac{kT}{mg}.$$

Получаем концентрацию при  $z = 0$

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT}$$

и около точки  $z$

$$n(z) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} e^{-mgz/kT}.$$

Площадь под кривой

$$\int_0^{\infty} n(z) dz = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = \frac{N}{S},$$

где

$$\int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = \frac{kT}{mg}.$$

Вероятность обнаружения частицы в интервале  $(z, z + dz)$

$$dW_1(z) = \frac{n(z)dz}{\int_0^\infty n(z)dz} = \frac{e^{-mgz/kT} dz}{\int_0^\infty e^{-mgz/kT} dz} = \frac{mg}{kT} e^{-mgz/kT} dz. \quad (\text{П.6.2})$$

Среднее положение частицы

$$\bar{z} \equiv \int z dW_1(z) = \frac{mg}{kT} \int_0^\infty z e^{-mgz/kT} dz = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{\mu g} = \frac{N}{S n(0)}, \quad (\text{П.6.2a})$$

где использовано

$$\int_0^\infty z^s e^{-z/a} dz = a^{s+1} \Gamma(s+1),$$

$$\int_0^\infty z e^{-mgz/kT} dz = \left( \frac{kT}{mg} \right)^2,$$

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT}.$$

Из (П.6.2a) получаем число частиц в цилиндре

$$N = S n(0) \bar{z}. \quad (\text{П.6.3})$$

Средняя потенциальная энергия частицы с учетом  $\bar{z} = \frac{kT}{mg}$  равна

$$\bar{\varepsilon}_{\text{пот}} = mg \bar{z} = kT.$$

Этот результат следует также из теоремы о распределении тепловой энергии по степеням свободы. Для одной степени свободы используем (2.38) и (2.39)

$$\varepsilon_{\dot{q}} = b |q|^t, \quad \overline{\varepsilon_{\dot{q}}} = \frac{1}{t} kT.$$

Для потенциальной энергии  $u(z) = mgz$  параметр  $t = 1$ , тогда

$$\bar{\varepsilon}_{\dot{q}} = kT.$$

**Частные значения.** При  $T = 300^\circ\text{K}$  для воздуха  $\mu = 29$  кг/кмоль из (П.6.2a) получаем

$$\bar{z} = \frac{RT}{\mu g} \approx 8 \text{ км.}$$

Столб воздуха с единичным поперечным сечением, содержащий  $N$  частиц с массой  $m$  каждая, создает давление на опору

$$P = mg N.$$

Для нормального давления  $P = 760$  мм р.с. находим число частиц в столбе воздуха единичного поперечного сечения

$$N = \frac{P}{mg} = \frac{P N_A}{\mu g} \approx 2,4 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-2}.$$

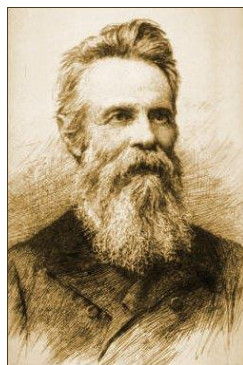
Из (П.6.3)

$$N = S n(0) \bar{z}$$

получаем концентрацию молекул у поверхности земли – **число Лошмидта**

$$n(0) = \frac{N}{S \bar{z}} = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Сравниваем с концентрацией электронов проводимости металла  $n \sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ .

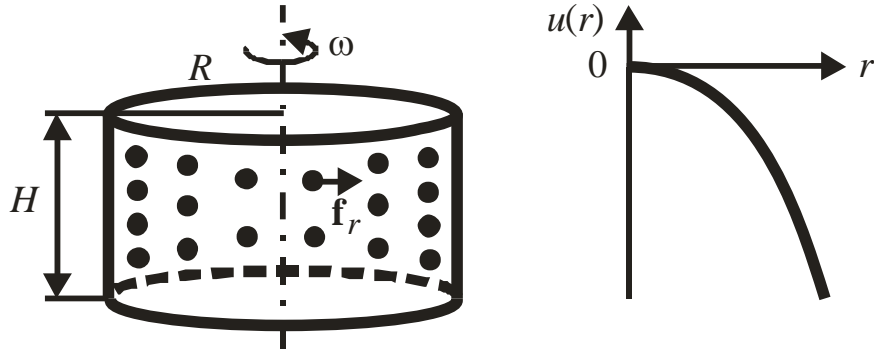


Иоганн Йозеф Лошмидт (1821–1895)

### Газ в центрифуге

Центрифуга – это цилиндрический сосуд с газом радиусом  $R$ , длиной образующей  $H$ , вращающийся вокруг оси с угловой скоростью  $\omega$ . В системе отсчета вращающегося сосуда на частицу действует центробежная сила инерции, направленная от оси вращения. В результате концентрация газа увеличивается с удалением от оси. Тепловое движение разбрасывает частицы по всему объему сосуда, конкурируя с центробежной силой. Центрифуга используется в атомной промышленности для разделения изотопов, переведенных в газообразную фазу. В химии, биологии, медицине она применяется для разделения жидких фракций веществ с разной плотностью.

Получим радиальное распределение концентрации частиц, пренебрегая силой тяжести.



В системе отсчета, связанной с вращающимся сосудом, действует центробежная сила инерции

$$f_r = m\omega^2 r.$$

Сила выражается через потенциальную энергию

$$f_r = -\frac{du}{dr},$$

тогда

$$u(r) = -\int f_r dr.$$

Подставляем центробежную силу и находим потенциальную энергию материальной точки массой  $m$ , находящейся на расстоянии  $r$  от оси

$$u(r) = -m\omega^2 \int_0^r r dr = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2.$$

Распределение Больцмана (2.55)

$$dW_1(\mathbf{r}) = A e^{-u(\mathbf{r})/kT} dV$$

в цилиндрических координатах

$$\mathbf{r} = (r, \varphi, z), \quad dV = r dr d\varphi dz$$

с осью  $z$  вдоль оси вращения получает вид

$$dW_1(r, \varphi, z) = A e^{-u(r)/kT} r dr d\varphi dz.$$

Интегрируем по  $z$  и  $\varphi$ , и для центрифуги получаем вероятность нахождения частицы в цилиндрическом слое радиусом  $r$  толщиной  $dr$

$$dW_1(r) = B \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) r dr \quad (\text{П.6.4})$$

Вероятность найти частицу газа в единице объема на расстоянии  $r$  от оси

$$w_1(r) = \frac{dW_1(r)}{dV},$$

где объем цилиндрического слоя

$$dV = H 2\pi r dr.$$

Находим концентрацию частиц

$$n(r) = N w_1(r) = N \frac{dW_1(r)}{2\pi r dr H},$$

где  $N$  – число частиц в центрифуге. Подставляем вероятность (П.6.4) и получаем

$$n(r) = n(0) \exp\left(\frac{m\omega^2}{2kT} r^2\right), \quad (\text{П.6.5})$$

где  $n(0)$  – концентрация на оси вращения;  $n(r)$  – концентрация на расстоянии  $r$  от оси. Концентрация увеличивается при удалении от оси.

Полное число частиц

$$N = \int n(r) dV = H \int_0^R n(r) 2\pi r dr = \pi H \int_0^R n(r) d(r^2)$$

с учетом (П.6.5) получает вид

$$N = \pi H n(0) \int_0^R \exp\left(\frac{m\omega^2}{2kT} r^2\right) d(r^2).$$

Интегрируя, находим концентрацию на оси вращения

$$n(0) = \frac{Nm\omega^2}{2\pi HkT} \left[ \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (\text{П.6.6})$$

### Ориентационная поляризация диэлектрика

**Диэлектрик** не содержит свободных зарядов, в его объеме имеются лишь *связанные заряды*. Связанными являются разноименные заряды, входящие в состав молекулы, которые смещаются на микроскопические расстояния под действием внешнего электрического поля. Такое явление называется *поляризацией*.



Если центры положительного и отрицательного зарядов молекулы совпадают при отсутствии поля, то включение поля раздвигает эти центры, молекула деформируется, возникает **поляризация смещения**. Если центры зарядов не совпадают, то каждая молекула поляризована по своему направлению. Из-за хаотичности направлений поляризация газа отсутствует. Внешнее поле поворачивает молекулы, возникает **ориентационная поляризация**. В обоих случаях поле создает дипольный момент диэлектрика, этому противодействует хаотическое тепловое движение.

Степень поляризации количественно характеризует **диэлектрическая восприимчивость** – коэффициент пропорциональности между электрическим полем и дипольным моментом единицы объема вещества, и **поляризуемость** – коэффициент пропорциональности между электрическим полем и средним дипольным моментом молекулы. Рассмотрим ориентационную поляризацию диэлектрика, состоящего из молекул диполей.

**Полярный диэлектрик** содержит поляризованные молекулы (например, сульфид водорода  $\text{H}_2^+ \text{S}^{--}$ ). Молекула имеет **электрический дипольный момент**

$$p_0 = ql,$$

где  $q$  – модуль заряда иона;  $l$  – расстояние между центрами ионами. Диполи молекул направлены хаотически. Внешнее электрическое поле  $E$  поворачивает диполи и устанавливает дипольные моменты вдоль поля, возникает ориентационная поляризация. Тепловое движение разбрасывает направления диполей. Найдем **среднюю проекцию дипольного момента на направление поля**, которая определяет степень поляризации диэлектрика.

Рассмотрим однородное электрическое поле напряженностью  $E$ , направленное по оси  $z$ . Из закона  $E = -\text{grad} \varphi$  следует, что потенциал точки поля уменьшается с ростом  $z$

$$\varphi(z) = \varphi(0) - Ez.$$

Эквипотенциальные поверхности перпендикулярны оси  $z$  и  $\varphi_- > \varphi_+$ . Заряд  $q$  имеет энергию  $u = q\varphi$ , тогда потенциальная энергия диполя

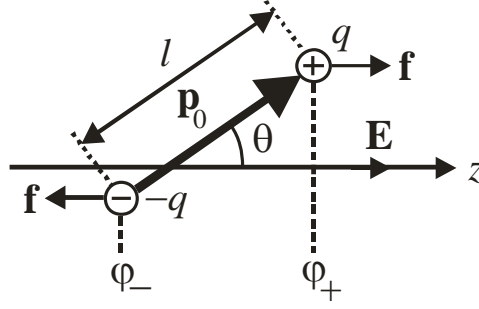
$$u = q(\varphi_+ - \varphi_-) = -qE(z_+ - z_-).$$

Из рисунка находим

$$z_+ - z_- = l \cos \theta,$$

с учетом  $ql = p_0$  получаем

$$u(\theta) = -p_0 E \cos \theta.$$



Найдем распределение вектора дипольного момента по направлениям при температуре  $T$ . Используем распределение Больцмана (2.55)

$$dW_1(x, y, z) = \frac{e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz}{\int e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz}$$

в сферических координатах с осью  $z$ , направленной по полю. Элемент объема

$$dx dy dz = r^2 dr d\Omega.$$

Полученная потенциальная энергия  $u(\theta) = -p_0 E \cos \theta$  не зависит от радиуса. Распределение интегрируем по радиусу и получаем

$$dW_1(\theta, \varphi) = \frac{e^{-u(\theta)/kT} d\Omega}{\int e^{-u(\theta)/kT} d\Omega},$$

где элемент телесного угла

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi = -d(\cos \theta) d\varphi.$$

Потенциальная энергия не зависит от угла  $\varphi$ . Интегрируем по  $\varphi$

$$d\Omega \Rightarrow -2\pi d(\cos \theta),$$

находим

$$dW_1(\theta) = \frac{e^{-u(\theta)/kT} d(\cos \theta)}{\int e^{-u(\theta)/kT} d(\cos \theta)}.$$

Для упрощения вводим

$$a \equiv \frac{p_0 E}{kT} - \text{относительная энергия взаимодействия},$$

$$\cos \theta = x, \quad -\pi \leq \theta \leq \pi, \quad -1 \leq x \leq 1,$$

тогда

$$-\frac{u(\theta)}{kT} = \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta = a x.$$

Получаем

$$dW_1(x) = \frac{e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} \equiv w_1(x) dx.$$

Вычисляем нормировочный интеграл

$$\int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{e^a - e^{-a}}{a},$$

находим **распределение ориентаций дипольного момента**

$$w_1(x) \equiv \frac{dW_1(x)}{dx} = \frac{a}{e^a - e^{-a}} e^{ax}. \quad (\text{П.6.7})$$

**Средняя проекция дипольного момента** на направление поля

$$\bar{p} = p_0 \overline{\cos \theta} = p_0 \bar{x} = p_0 \int_{-1}^1 x w(x) dx = \frac{p_0 a}{e^a - e^{-a}} \int_{-1}^1 x e^{ax} dx.$$

Интеграл вычисляем по частям

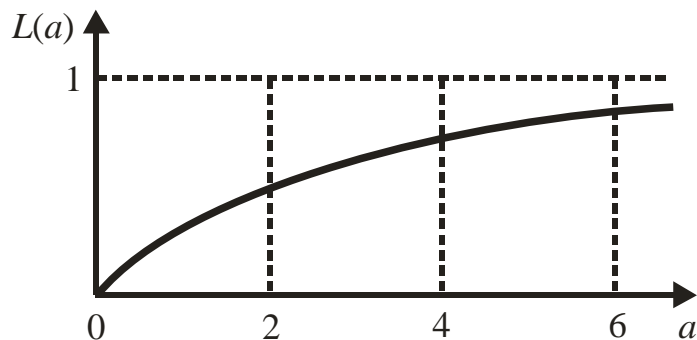
$$u = x, \quad dv = e^{ax} dx, \quad v = \frac{1}{a} e^{ax},$$

$$\int_{-1}^1 x e^{ax} dx = \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) - \frac{1}{a^2} (e^a - e^{-a}).$$

Получаем

$$\bar{p} = p_0 \left( \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = p_0 \left( \text{cth } a - \frac{1}{a} \right) \equiv p_0 L(a), \quad (\text{П.6.8})$$

где  $L(a)$  – **функция Ланжевена**.



В слабом поле

$$p_0 E \ll kT, \quad a \ll 1,$$

разлагаем в ряд

$$\operatorname{cth} a \cong \frac{1}{a} + \frac{1}{3}a - \frac{1}{45}a^3,$$

получаем

$$L(a) \cong \frac{1}{3}a, \quad a = \frac{p_0 E}{kT},$$

$$\bar{p} = \frac{p_0^2}{3kT} E \equiv \chi E,$$

где **ориентационная поляризуемость**

$$\chi = \frac{p_0^2}{3kT}$$

обратно-пропорциональна температуре. Следовательно, **в слабом внешнем поле средний дипольный момент молекулы пропорционален напряженности поля и уменьшается с ростом температуры.**

В сильном поле

$$p_0 E \gg kT, \quad a \gg 1,$$

$$\operatorname{cth} a \equiv \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} \rightarrow 1,$$

$$L(a) \equiv \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \rightarrow 1,$$

$$\bar{p} = p_0.$$

В сильном поле все диполи ориентированы по полю, возникает **насыщение поляризуемости.**

Ланжевен разработал статистическую теорию парамагнетизма в 1905 г. и получил результат, аналогичный (П.6.8). Дебай применил в 1911 г. статистический метод Ланжевена для поляризации диэлектриков и назвал функцию (П.6.8) именем Ланжевена. В честь Дебая названа внесистемная **единица электрического дипольного момента**

$$1 \text{ Д (дебай)} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ ед. СГС} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$



Поль Ланжевен (1872–1946)



Петер Дебай (1884–1966)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### Основные положения

**Статистическая величина** характеризует микросостояние системы. Например, для газа: гамильтониан  $H(X)$ , вероятность обнаружения состояния газа в единице объема фазового пространства  $w(X)$ . Для частицы: плотность вероятности обнаружения координаты  $w_{1,r}(\mathbf{r})$ , плотность вероятности обнаружения энергии  $w_{1,\varepsilon}(\varepsilon)$ .

**Термодинамическая величина** характеризует макросостояние системы и является средним значением статистической величины по микросостояниям фазового ансамбля. Например, внутренняя энергия газа  $U = \overline{H(X)}$  равна среднему значению гамильтониана газа по фазовому ансамблю. В общем случае термодинамическая величина зависит от текущего состояния системы и от пути перехода в это состояние.

**Термодинамический потенциал** зависит от состояния системы и не зависит от пути перехода в это состояние. Это понятие в термодинамику ввел Гиббс в 1874 г. Термодинамические потенциалы отличаются набором своих аргументов:

- внутренняя энергия  $U(S, V, N)$ ;
- свободная энергия  $F(T, V, N)$ ;
- химический потенциал  $\mu$  может иметь разные аргументы;
- энтропия  $S(U, V, N)$ ;
- термодинамический потенциал Гиббса  $\Phi(T, P, N)$ ;
- $\Omega$ -потенциал  $\Omega(T, V, \mu)$ .

Потенциалами не являются:

- работа газа  $A$ ;
- переданная газу теплота  $Q$ .

Соотношения между потенциалами, полученные при постоянном числе частиц  $N$ , сохраняются и при переменном  $N$ .

### Свойства потенциальной функции $\Phi(\mathbf{r})$ :

1. Интеграл функции между начальным состоянием  $A$  и конечным  $B$  не зависит от формы пути

$$\int_A^B d\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) \Big|_A^B = \Phi(B) - \Phi(A).$$

2. При  $B = A$  интеграл равен нулю. Следовательно, изменение потенциала при переходе системы из некоторого состояния по замкнутому пути в исходное состояние равно нулю.

3. Переход между бесконечно близкими значениями аргумента совершаем, проходя последовательно по участкам, параллельным ортам системы координат, тогда изменение функции равно **полному дифференциалу аргументов**

$$d\Phi(x, y, z) = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{x,y} dz.$$

Для потенциала  $\Phi$  элементарное изменение обозначается как  $d\hat{O}$ , для не потенциала –  $\delta\hat{O}$ .

**Условие равновесия системы.** В термодинамике доказывается, что если система приходит к равновесию в результате некоторого процесса, то **в равновесном состоянии экстремален тот потенциал, аргументы которого не изменяются в ходе процесса**. При этом энтропия достигает максимума, остальные потенциалы минимальны в состоянии равновесия системы.

### Химический потенциал

Для описания газа на уровне составляющих частиц используется макрохарактеристика – химический потенциал, который может иметь разные аргументы.

В систему добавляем частицу, часть термодинамических величин –  $T, V, P, N, \dots$  меняется. Находим изменение термодинамического потенциала, у которого аргументы, отличающиеся от  $N$ , не меняются в процессе добавления частицы, это изменение равно химическому потенциалу.

Химический потенциал системы  $\mu$  является энергетической мерой упорядочивающих процессов в противоположность тепловой энергии  $kT$  – мере беспорядка. Равновесное состояние системы является результатом «конкуренции» между порядком и хаосом.

Для процесса  $S, V = \text{const}$  получаем

$$\mu(S, V, N) = \left. \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} \right|_{S, V}. \quad (2.149)$$

**Химический потенциал равен изменению внутренней энергии при добавлении частицы, если система сохраняет объем ( $\delta V = 0$ ) и не обменивается теплом ( $\delta S = 0$ ).** С учетом (2.149) и (2.32), (2.34)

$$dU(V, S, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, S} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} dN,$$

$$dU = T dS - P dV \quad \text{при} \quad dN = 0,$$

получаем полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (2.150)$$

Если вариации

$$\delta S = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta N = 0,$$

то

$$\delta U(S, V, N) = 0,$$

что является условием экстремума. В результате **изолированная система постоянного объема равновесна при минимуме внутренней энергии.**

Для процесса  $T, V = \text{const}$

$$\mu(T, V, N) = \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right|_{T, V}. \quad (2.151)$$

**Химический потенциал равен изменению свободной энергии при добавлении частицы, если система сохраняет объем ( $\delta V = 0$ ) и температуру ( $\delta T = 0$ ).** С учетом (2.151) и (2.38), (2.40)

$$dF(V, T, N) = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} dN,$$

$$dF = -P dV - S dT \quad \text{при} \quad dN = 0,$$

получаем полный дифференциал свободной энергии

$$dF = -P dV - S dT + \mu dN. \quad (2.152)$$

Если вариации

$$\delta T = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta N = 0,$$

то выполняется условие экстремума

$$\delta F(T, V, N) = 0.$$

**Система с постоянным объемом, температурой и числом частиц находится в состоянии равновесия при минимуме свободной энергии.**

Химический потенциал равен изменению энергии системы при приближении частицы к частицам системы. Если частицы взаимно притягиваются, то при их сближении сила притяжения совершает работу, расходуя энергию взаимодействия системы, и она уменьшается. В результате **для системы притягивающихся частиц химический потенциал отрицательный**. Если частицы взаимно отталкиваются, то при их сближении внешняя сила совершает работу, увеличивая энергию взаимодействия системы. В результате **для системы отталкивающихся частиц химический потенциал положительный**.

Химический потенциал и число частиц системы – взаимно зависимые величины. **Химический потенциал находится из условия нормировки на число частиц системы, если это число сохраняется**. Если частицы не имеют заряда и их число не сохраняется, то химический потенциал равновесной системы равен нулю.

**Электрохимический потенциал.** Внешнее потенциальное поле изменяет энергию частиц и химический потенциал системы, он получает зависимость от координат и название – **электрохимический потенциал**

$$\mu'(\mathbf{r}) = \mu + u(\mathbf{r}), \quad (2.153)$$

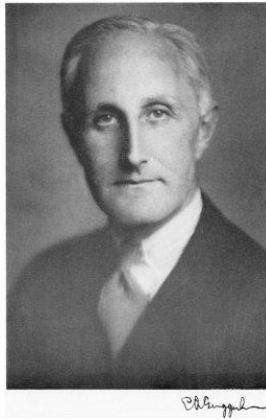
где  $\mu$  – химический потенциал без внешнего поля;  $u(\mathbf{r})$  – энергия частицы, находящейся во внешнем поле в точке  $\mathbf{r}$ . Для частицы с зарядом  $q$  в электростатическом поле

$$\mu'(\mathbf{r}) = \mu + q \varphi(\mathbf{r}),$$

где  $\varphi(\mathbf{r})$  – электрический потенциал точки поля, где находится заряд. Далее доказывается, что **во всех точках равновесной системы электрохимический потенциал одинаковый**, поэтому он характеризует не частицу, а систему частиц.

Химический потенциал ввел Гиббс в 1875 г., электрохимический потенциал – Гуггенгейм в 1929 г.





Эдвард Арманд Гуггенгейм (1901–1970)

**Условия термодинамического равновесия.** Рассмотрим систему, содержащую фазы 1 и 2, например, воду и пар в изолированном сосуде постоянного объема.

$$V, N, U = \text{const}.$$

Найдем химические потенциалы фаз в состоянии равновесия.

Из (2.150)

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

изменение внутренней энергии для фазы  $k = 1, 2$

$$\delta U_k = T_k \delta S_k - P_k \delta V_k + \mu_k \delta N_k. \quad (2.154)$$

Для изолированной системы вариации

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0,$$

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0,$$

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0.$$

Для отдельных фаз получаем соотношения

$$\delta U_1 = -\delta U_2, \quad \delta V_1 = -\delta V_2, \quad \delta N_1 = -\delta N_2.$$

Величины  $U, V, N$  являются аргументами энтропии  $S(U, V, N)$ . При переходе системы между фазами аргументы не меняются, тогда в равновесном состоянии энтропия системы экстремальна и ее вариация

$$\delta S(U, V, N) = 0.$$

Из (2.154)

$$\delta U_k = T_k \delta S_k - P_k \delta V_k + \mu_k \delta N_k$$

выражаем вариации энтропии подсистем

$$\delta S_k = \frac{1}{T_k} \delta U_k + \frac{P_k}{T_k} \delta V_k - \frac{\mu_k}{T_k} \delta N_k.$$

Энтропия аддитивная величина, тогда для всей равновесной системы

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \delta N_1 = 0.$$

Величины  $\delta U_1$ ,  $\delta V_1$  и  $\delta N_1$  взаимно независимые, это дает

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

– в состоянии равновесия во всех точках и фазах системы одинаковы температура, давление и химический потенциал. При наличии внешнего поля получаем

$$\mu'_1 = \mu'_2 \quad (2.155)$$

– электрохимический потенциал равновесной системы одинаков в разных фазах и в разных местах одной фазы.

Если химические потенциалы в разных фазах отличаются при одинаковых температурах и давлениях

$$\mu_1 > \mu_2, \quad T_1 = T_2 \equiv T, \quad P_1 = P_2,$$

то равновесия нет, идет диффузия. Согласно второму началу термодинамики энтропия увеличивается

$$\delta S = \frac{1}{T} (\mu_2 - \mu_1) \delta N_1 > 0.$$

При  $\mu_1 > \mu_2$  получаем  $\delta N_1 < 0$ , следовательно, частицы переходят из фазы 1 в фазу 2. **Частицы перемещаются в ту сторону, где химический потенциал меньше, повышая его величину и выравнивая химические потенциалы.**

**Вычисление химического потенциала.** Рассмотренные ранее термодинамические потенциалы были выражены через статистический интеграл канонического распределения. Получим аналогичный результат для химического потенциала, выразив его через статистический интеграл частицы.

В (2.151)

$$\mu(T, V, N) = \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right|_{T, V}$$

подставляем (2.79)

$$F = -kT \ln Z$$

и получаем

$$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \quad (2.156)$$

Статистический интеграл идеального газа выражается через статистический интеграл частицы

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \cong \left( \frac{e Z_1}{N} \right)^N,$$

где  $N! \cong \left( \frac{N}{e} \right)^N$  при  $N \gg 10$ , тогда

$$\ln Z = -N \ln N + N \ln Z_1 + N,$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = \ln \frac{Z_1}{N}.$$

Из (2.156) находим связь между химическим потенциалом многочастичного идеального газа и статистическим интегралом частицы

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N},$$

$$Z_1 = N e^{-\mu/kT}. \quad (2.157)$$

Для газа со сложным движением частиц используем (2.82)

$$Z_1 = Z_{1,trans} Z_{1,rotat} Z_{1,oscill} Z_{1,internal}$$

и из (2.157) находим

$$\mu = -kT \left[ \ln \frac{Z_{1,trans}}{N} + \ln(Z_{1,rotat} Z_{1,oscill} Z_{1,internal}) \right].$$

Для газа атомов лишь с поступательными движениями частиц

$$Z_{1,rotat} Z_{1,oscill} Z_{1,internal} = 1,$$

используем (2.83)

$$Z_{1,trans} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Из (2.157)

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

получаем

$$\mu(T, V, N) = -kT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right], \quad (2.158)$$

где  $n = N/V$  – концентрация частиц,  $N$  – число частиц газа. **Химический потенциал увеличивается с ростом концентрации газа, с уменьшением температуры и массы частицы.**

### Активность системы

Определяем активность газа

$$A \equiv e^{\mu/kT}. \quad (2.159)$$

**Активность характеризует относительный вклад упорядочивающих и хаотических процессов системы** в виде баланса между химическим потенциалом и тепловой энергией. Из (2.157)

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

находим

$$A = e^{\mu/kT} = \frac{N}{Z_1},$$

$$Z_1 = \frac{N}{A}. \quad (2.160)$$

Для газа лишь с поступательным движением частиц из (2.160) и (2.83)

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

получаем

$$A = \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (2.161)$$

**Активность упорядочивающих процессов растет при понижении температуры и при увеличении концентрации частиц.**

Для гелия при нормальных условиях  $T = 300\text{К}$ ,  $P = 10^5\text{Па}$  из (2.158) и (2.160) получаем

$$\mu \cong -0,35\text{эВ}, \quad A \cong 8,2 \cdot 10^{-7}.$$

**Классический газ соответствует высоким температурам, низким концентрациям, большим расстояниям между частицами, когда проявляется их притяжение, поэтому химический потенциал отрицательный и активность мала.** Слабое взаимодействие частиц несущественно влияет на внутреннюю энергию газа и позволяет считать его идеальным. Обнаруженное притяжение между частицами газа является квантовым эффектом, связанным с обменными силами. Их появление следует из тождественности микрочастиц одной природы. Это положение не согласуется с обыденным опытом, имеющим дело с макрообъектами, среди которых нет строго одинаковых, и вносит в классическую физику элементы квантовой механики.

### Распределение частиц по уровням энергии

Возможные значения энергии частицы, находящейся в макроскопическом объеме, образуют множество близко расположенных дискретных уровней, или состояний, с энергетической плотностью  $g(\varepsilon)$ . Частицы идеального газа, находящиеся на одном уровне энергии, или в одном состоянии, отличаются проекциями импульса и положениями в пространстве. Найдем среднее число частиц  $\bar{n}(\varepsilon)$  в состоянии с энергией  $\varepsilon$  для газа с фиксированной температурой и химическим потенциалом.

Вероятность обнаружения частицы с энергией в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$  описывается каноническим распределением (2.89)

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Тогда среднее число частиц с энергией в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ , где  $\varepsilon \geq 0$ , равно

$$dN(\varepsilon) = N dW_1(\varepsilon) = \frac{N}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Используем химический потенциал и активность (2.160)

$$\frac{N}{Z_1} = A = e^{\mu/kT},$$

распределение получает вид

$$dN(\varepsilon) = \bar{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.162)$$

где  $g_1(\varepsilon)d\varepsilon$  – число уровней или состояний в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ ;

$$\bar{n}(\varepsilon) = e^{(\mu-\varepsilon)/kT} = A e^{-\varepsilon/kT} \quad (2.163)$$

– **распределение частиц по состояниям**, или **населенность уровня**, то есть среднее число частиц в одном состоянии с энергией  $\varepsilon$ . Функция распределения  $\bar{n}(\varepsilon)$  показана на рис. 2.30. Из (2.163) следует:

1. Чем выше уровень энергии, тем меньше на нем частиц;
2. При низкой температуре заполнены лишь нижние уровни с  $\varepsilon < |\mu|$ ;
3. Выполняется

$$A = \bar{n}(0),$$

**активности газа равна населенности уровня с энергией  $\varepsilon = 0$ ;**

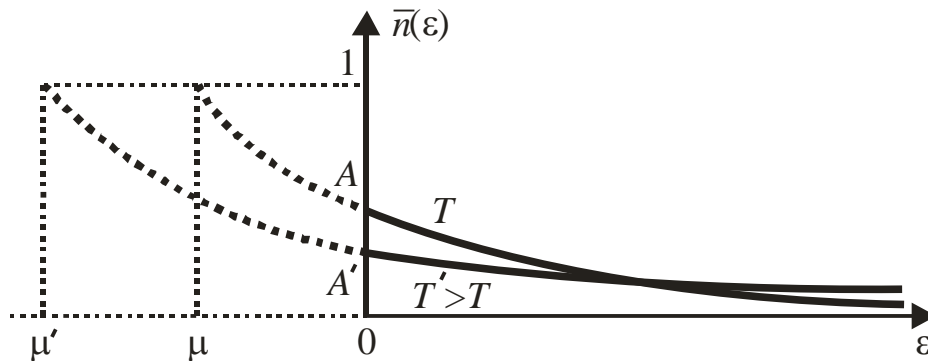


Рис. 2.30. Распределения частиц по состояниям при температуре  $T$  и температуре  $T' > T$

4. При повышении температуры химический потенциал и активность газа уменьшаются согласно (2.158) и (2.161)

$$\mu(T, V, N) = -kT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right],$$

$$A = \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2}},$$

населенность нижних уровней с  $\varepsilon < |\mu|$  уменьшается, верхних уровней с  $\varepsilon \gg |\mu|$  увеличивается. Частицы переходят между уровнями, заполняя верхние уровни и освобождая нижние;

5. Выполняется нормировка

$$\bar{n}(\mu) = 1$$

– **химический потенциал равен энергии уровня с населенностью единица**. Для классического газа уровень химического потенциала находится в нефизической области энергии  $\mu = \varepsilon < 0$ , показанной пунктиром на рис. 2.30;

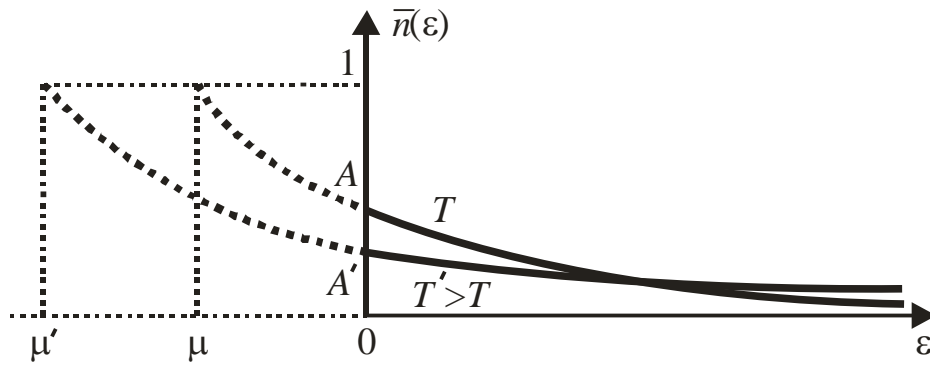


Рис. 2.30. Распределение классических частиц по состояниям

6. Площадь под кривой  $\bar{n}(\varepsilon)$  в интервале  $(\mu, \infty)$  равна тепловой энергии

$$\int_{\mu}^{\infty} \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = e^{\mu/kT} \int_{\mu}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = kT.$$

Выполняется

$$\int_0^{\infty} \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = kT e^{\mu/kT} = AkT.$$

Площадь под кривой  $\bar{n}(\varepsilon)$  в интервале  $(0, \infty)$  равна произведению тепловой энергии на активность.

7. Согласно (2.162)

$$dN(\varepsilon) = \bar{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon$$

*среднее число частиц с энергией в единичном интервале около  $\varepsilon$  равно произведению плотности состояний на число частиц в одном состоянии*

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = g_1(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon). \quad (2.164)$$

### Пример

Гелий при  $T = 300 \text{ К}$ ,  $P = 10^5 \text{ Па}$  имеет среднюю тепловую энергию атома

$$\bar{\varepsilon}(T = 300 \text{ К}) = \frac{3}{2} kT = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}.$$

Ранее получено

$$\mu \cong -0,35 \text{ эВ},$$

$$A \cong 8,2 \cdot 10^{-7}.$$

Из (П.2.11)

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

с учетом  $m = 6,6 \times 10^{-27}$  кг при  $V = 1$  л находим плотность состояний

$$g_1(\bar{\varepsilon}) : 2,7 \times 10^{48} (\text{эВ})^{-1}.$$

Из (2.163) и (2.164) получаем

$$\bar{n}(\bar{\varepsilon}) \cong 2,0 \cdot 10^{-7},$$

$$\frac{dN(\bar{\varepsilon})}{d\varepsilon} = 5,45 \cdot 10^{41} (\text{эВ})^{-1}.$$

Несмотря на малую населенность уровней  $\bar{n} \sim 10^{-7}$ , число частиц, приходящихся на интервал в один электрон-вольт около среднего значения энергии, достигает величины  $\sim 10^{41}$ . Это связано с чрезвычайно большой плотностью состояний, вызванной малостью постоянной Планка.

### Химический потенциал и плотность состояний

Нормировка на число частиц газа  $N$  с учетом (2.162) и (2.163)

$$dN(\varepsilon) = \bar{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$$\bar{n}(\varepsilon) = e^{(\mu - \varepsilon)/kT},$$

дает

$$N = \int dN(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \bar{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon = e^{\mu/kT} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.165)$$

где  $g_1(\varepsilon)$  – энергетическая плотность состояний частицы в объеме газа  $V$ . Из (2.165) выражаем химический потенциал газа через плотность состояний частицы и число частиц газа

$$\mu(T, V, N) = -kT \ln \left( \frac{1}{N} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon \right). \quad (2.166)$$

Этот результат следует также из формулы свободной энергии (2.92)

$$F = -kTN \ln \left( \frac{e}{N} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon \right)$$

и из определения химического потенциала (2.151)



$$\mu(T, V, N) = \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right|_{T, V}.$$

Согласно (2.166) **химический потенциал классического газа отрицательный, увеличивается с ростом числа частиц и с уменьшением температуры**, что согласуется с (2.158) для атомарного газа

$$\mu(T, V, N) = -kT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right].$$

### Вероятность определенной энергии у частицы

Вероятность некоторой энергии частицы зависит от энергетического спектра, от температуры и химического потенциала газа.

**Непрерывный спектр.** Вероятность обнаружения энергии частицы в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$  получаем из (2.162), (2.163) и (2.165)

$$dW(\varepsilon) \equiv \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{N} \bar{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{N} e^{(\mu-\varepsilon)/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.167)$$

Для заданной функции энергии  $f(\varepsilon)$  среднее значение

$$\overline{f(T, N)} = \frac{e^{\mu/kT}}{N} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.168)$$

**Дискретный спектр.** У классического газа с дискретным спектром  $\{\varepsilon_i\}$ , где  $i=1, 2, 3, \dots$ , уровни не вырождены и  $g_1(\varepsilon_i)=1$ , тогда вероятность энергии частицы  $\varepsilon_i$  получаем по аналогии с (2.167)

$$w(\varepsilon_i) = \frac{1}{N} e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}. \quad (2.169)$$

Условие нормировки вероятности

$$\sum_i w(\varepsilon_i) = 1$$

дает число частиц газа

$$N = e^{\mu/kT} \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (2.170)$$

Из (2.170) выражаем химический потенциал

$$\mu = -kT \ln \left( \frac{1}{N} \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT} \right). \quad (2.171)$$

Используя (2.169), для числа частиц на уровне  $\varepsilon_i$  и для функции энергии  $f(\varepsilon)$  получаем средние

$$\begin{aligned} \overline{n_i} &= N w(\varepsilon_i) = e^{(\mu - \varepsilon_i) / kT}, \\ \overline{f(T, N)} &= \frac{e^{\mu / kT}}{N} \sum_i f(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i / kT}. \end{aligned} \quad (2.172)$$

Формулы применимы для изотермического газа любой размерности и с произвольным законом дисперсии, если газ классический, то есть активность мала

$$A = e^{\mu / kT} \ll 1. \quad (2.173)$$

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

Примером системы с переменным числом частиц служит подсистема, являющаяся частью большой системы, когда частицы переходят между отдельными подсистемами. Другой пример – уровень энергии в спектре многоуровневой системы, когда частицы под действием теплового движения переходят между различными уровнями. При термодинамическом равновесии системы все ее подсистемы и уровни энергии имеют одинаковый химический потенциал. Требуется найти вероятность определенного числа частиц в подсистеме или на уровне энергии, а также среднее число частиц.

Систему с постоянным числом частиц описывают термодинамические потенциалы:

внутренняя энергия  $U(S, V, N)$ ,  
свободная энергия  $F(T, V, N)$ ,  
энтропия  $S(U, V, N)$ .

Эти потенциалы зависят от числа частиц газа  $N$ , поэтому они не могут входить в нормировочный множитель функции распределения, описывающей систему с переменным числом частиц. Для этого используется **омега-потенциал**  $\Omega(T, V, \mu)$ , не зависящий от числа частиц системы, но зависящий от ее химического потенциала.  $\Omega$ -потенциал определяется при помощи **потенциала Гиббса**  $\Phi(T, P, N)$ . При определении и выводе этих новых потенциалов руководствуемся положением, что **соотношения между потенциалами, полученные при постоянном  $N$ , сохраняются и при переменном  $N$ .**

Функция канонического распределения

$$dW_{T,V,N}(X) = e^{\frac{F-H(X)}{kT}} dX$$

с фиксированными  $T$ ,  $V$ ,  $N$  описывает равновесную систему. Нормировочный множитель содержит свободную энергию  $F(T, V, N)$ .

Обобщаем каноническое распределение на случай системы с переменным числом частиц, фиксируя

$$T, V, \mu = \text{const.}$$

Такая система описывается **большим каноническим распределением**, где нормировочный множитель содержит омега-потенциал  $\Omega(T, V, \mu)$ .

### Термодинамический потенциал Гиббса $\Phi(T, P, N)$

Потенциал Гиббса определяется в термодинамике через свободную энергию

$$\Phi(T, P, N) \equiv F + P V. \quad (2.174)$$

Берем полный дифференциал (2.174)

$$d\Phi = dF + P dV + V dP,$$

и подставляем дифференциал свободной энергии (2.152)

$$dF = -P dV - S dT + \mu dN,$$

получаем

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN. \quad (2.175)$$

Из определения полного дифференциала находим

$$\mu(T, P) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right|_{T, P}.$$

**Химический потенциал системы равен изменению потенциала Гиббса при добавлении частицы в систему, если процесс идет при фиксированных температуре и давлении.**

При

$$\delta T = 0, \quad \delta P = 0, \quad \delta N = 0,$$

из (2.175) получаем условие экстремума

$$\delta \Phi(T, P, N) = 0.$$

**Следовательно, состояние с постоянными давлением, температурой и числом частиц находится в равновесии при экстремуме термодинамического потенциала Гиббса.**

При изменении числа частиц и неизменных  $T$  и  $P$  из (2.175)

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN$$

получаем

$$d\Phi(T, P, N) = \mu(T, P) dN.$$

Интегрирование по  $N$  дает

$$\Phi(T, P, N) = N \mu(T, P). \quad (2.176)$$

При  $T, P = \text{const}$  **термодинамический потенциал Гиббса равен химическому потенциалу, умноженному на число частиц системы.** Из (2.174)

$$\Phi(T, P, N) = F + P V$$

и из (2.176) выражаем свободную энергию

$$F = -P V + N \mu(T, P). \quad (2.177)$$

### **Омега-потенциал $\Omega(T, V, \mu)$**

Омега-потенциал, другое название **большой потенциал**, определяется в термодинамике через свободную энергию

$$\Omega \equiv F - N \mu. \quad (2.178)$$

Используем (2.177)

$$F = -P V + N \mu$$

и получаем

$$\Omega = -P V. \quad (2.178a)$$

**Омега-потенциал не зависит явно от числа частиц системы. Омега-потенциал единицы объема газа равен давлению со знаком минус.**

Выразим через омега-потенциал число частиц, энтропию и давление газа. Определение (2.178)

$$\Omega = F - N\mu$$

дифференцируем

$$d\Omega = dF - N d\mu - \mu dN.$$

Подставляем (2.152)

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN,$$

получаем

$$d\Omega(T, V, \mu) = -S dT - P dV - N d\mu.$$

Следовательно,

$$S = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right|_{V,\mu},$$

$$P = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right|_{T,\mu} = -\frac{\Omega}{V},$$

$$N = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right|_{T,V}, \quad (2.179)$$

где учтено (2.178а)

$$PV = -\Omega. \quad (2.180)$$

Соотношение (2.180) является *уравнением состояния системы*.

## БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Равновесный идеальный газ с постоянной температурой и объемом  $T, V = \text{const}$ , обменивающийся энергией и частицами с термостатом, описывается большим каноническим распределением. Оно дает вероятность того, что система имеет число частиц  $N$  и находится в элементе объема  $dX$  фазового пространства около точки  $X$ .

**Распределение микросостояний по фазовому пространству.** При  $T, V, N = \text{const}$  газ описывается каноническим распределением

$$dW_{T,N}(X) = e^{\frac{F - H(X)}{kT}} dX.$$

Свободную энергию выражаем через  $\Omega$ -потенциал, не зависящий от  $N$ , и слагаемое, содержащее  $N$ , используя (2.178)

$$F = \Omega + \mu N.$$

Получаем *вероятность того, что система при температуре  $T$  имеет  $N$  частиц и находится в элементе объема  $dX$  около точки  $X$  фазового пространства*

$$dW_T(X, N) = \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT}\right] d^2 f^N X. \quad (2.181)$$

Найдем статистический интеграл распределения и выразим через него макрохарактеристики системы. Получим распределение микросостояний по числу частиц и по энергии.

### Статистический интеграл

Условие нормировки вероятности включает все возможные значения числа частиц системы и для каждого числа частиц учитывает все точки соответствующего фазового ансамбля

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dW_T(X, N) = 1.$$

Подстановка (2.181)

$$dW_T(X, N) = \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT}\right] dX$$

дает

$$e^{\Omega/kT} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} \int e^{-H/kT} dX = 1. \quad (2.182)$$

Определяем статистический интеграл большого распределения

$$Z_{\dot{A}}(T, \mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} \int e^{-H/kT} dX. \quad (2.182a)$$

Условие (2.182) с учетом (2.182a) получает вид

$$e^{\Omega/kT} Z_{\dot{A}} = 1$$

и дает

$$Z_{\dot{A}} = e^{-\Omega/kT},$$

$$\Omega = -kT \ln Z_B. \quad (2.183)$$

Используем статистический интеграл канонического распределения (2.78), (2.79)

$$\int e^{-H/kT} dX = Z = e^{-F/kT},$$

и активность

$$A = e^{\mu/kT}.$$

Из (2.182a)

$$Z_{\dot{A}}(T, \mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} \int e^{-H/kT} dX$$

получаем

$$Z_{\dot{A}}(T, A) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{(\mu N - F)/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT}. \quad (2.184)$$

Подставляем (2.184) в (2.183) и находим

$$\Omega(T, A) = -kT \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{(\mu N - F)/kT} = -kT \ln \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT}. \quad (2.185)$$

Для газа из  $N$  одинаковых частиц используем (2.80)

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N.$$

Подставляем в (2.184)

$$Z_{\dot{A}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z e^{\mu N/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (Z_1 e^{\mu/kT})^N,$$

учитываем

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} x^N = e^x,$$

находим

$$Z_{\dot{A}} = \exp(Z_1 e^{\mu/kT}) \quad (2.186)$$

В соотношении (2.160)

$$e^{\mu/kT} = \frac{\bar{N}}{Z_1}$$

химический потенциал  $\mu$  связан со средним числом частиц  $\bar{N}$ . Из (2.186) получаем

$$\begin{aligned} Z_{\dot{A}} &= e^{\bar{N}}, \\ \bar{N} &= \ln Z_{\dot{A}}. \end{aligned} \quad (2.187)$$

**Статистический интеграл большого канонического распределения равен экспоненте от среднего числа частиц системы.**

Из (2.183), (2.187), (2.160) и (2.180)

$$\Omega = -kT \ln Z_{\dot{B}},$$

$$\ln Z_{\dot{A}} = \bar{N},$$

$$\bar{N} = AZ_1,$$

$$PV = -\Omega$$

находим омега-потенциал и уравнение состояния газа

$$\Omega = -kT \bar{N} = -kT A Z_1, \quad (2.188)$$

$$PV = kT \bar{N}. \quad (2.189)$$

Уравнение (2.189) обобщает уравнение Менделеева–Клапейрона на случай идеального газа с переменным числом частиц.

### Большое каноническое распределение

В (2.181)

$$dW_T(X, N) = \exp \left[ \frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT} \right] d^{2fN} X$$

используем (2.184)

$$e^{-\Omega/kT} = Z_{\dot{A}},$$

получаем большое каноническое распределение



$$dW_T(X, N) = \frac{1}{Z_A} \exp \left[ \frac{\mu N - H(X)}{kT} \right] d^2 f^N X. \quad (2.190)$$

**Вероятность  $N$  частиц в системе** находим, интегрируя (2.190) по фазовому пространству

$$W_T(N) = \int dW_T(X, N) = \frac{1}{Z_A} e^{\mu N/kT} \int e^{-H(X)/kT} dX.$$

С учетом (2.78) и (2.79)

$$\int e^{-H/kT} dX = e^{-F/kT},$$

получаем при температуре  $T$  **вероятность  $N$  частиц системы**

$$W_T(N) = \frac{1}{Z_A} e^{(\mu N - F)/kT}. \quad (2.191)$$

Нормировка

$$\sum_N W_T(N) = 1$$

выполняется согласно (2.184)

$$\sum_{N=0}^{\infty} e^{(\mu N - F)/kT} = Z_A.$$

Используем

$$e^{-F/kT} = Z,$$

$$Z = Z_1^N / N!,$$

тогда

$$e^{-F/kT} = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$

Учитываем активность (2.160)

$$A \equiv e^{\mu/kT} = \frac{\bar{N}}{Z_1},$$

тогда

$$e^{\mu N/kT} = \left( \frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^N.$$

В результате

$$e^{(\mu N - F)/kT} = \left( \frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^N \frac{1}{N!} Z_1^N,$$

упрощаем

$$e^{(\mu N - F)/kT} = \frac{1}{N!} (\bar{N})^N.$$

В результате вероятность  $N$  частиц системы (2.191)

$$W_T(N) = \frac{1}{Z_A} e^{(\mu N - F)/kT}$$

с учетом (2.187)

$$Z_B = e^{\bar{N}}$$

выражается *распределением Пуассона* (1.32)

$$W_T(N) = \frac{1}{N!} (\bar{N})^N e^{-\bar{N}}.$$

При среднем числе частиц газа  $\bar{N}$  получена вероятность того, что измерение даст  $N$  частиц.

### Термодинамические характеристики системы со средним числом частиц $\bar{N}$

Макрохарактеристики системы с переменным числом частиц выразим через нормировочную постоянную статистического распределения  $Z_A$ .

**Энтропия.** Используем (2.179)

$$S = -\partial \Omega / \partial T \Big|_{V, \mu}.$$

Подставляем (2.184) и (2.187) в виде

$$\Omega = -kT \ln Z_A = -kT \bar{N},$$

находим энтропию газа

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_A) = k \frac{\partial}{\partial T} (T \bar{N}) = k \bar{N} \left( 1 + T \frac{\partial \ln \bar{N}}{\partial T} \right). \quad (2.192)$$

**Число частиц.** Используем (2.179)

$$\bar{N} = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$$

и

$$\Omega = -kT \ln Z_A,$$

находим среднее число частиц системы

$$\bar{N} = kT \left( \frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial \mu} \right)_T = A \left( \frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial A} \right)_T, \quad (2.193)$$

где использована активность

$$A = e^{\mu/kT}, \quad dA = \frac{A}{kT} d\mu, \quad \frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{A}{kT} \frac{\partial}{\partial A}.$$

С учетом (2.183)

$$Z_{\dot{A}}(T, A) = \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT},$$

$$A \left( \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial A} \right)_T = \sum_{N=0}^{\infty} N A^N e^{-F/kT} = Z_{\dot{A}} \sum_{N=0}^{\infty} N W_T(N), \quad (193a)$$

где использовано (2.191)

$$W_T(N) = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} A^N e^{-F/kT}. \quad (2.193b)$$

Из (2.193)

$$\bar{N} = A \left( \frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial A} \right)_T$$

и (2.183)

$$\Omega = -kT \ln Z_B,$$

$$\ln Z_{\dot{A}} = -\frac{1}{kT} \Omega$$

получаем среднее число частиц газа

$$\overline{N(T)} = A \left( \frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial A} \right)_T = -\frac{A}{kT} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_T. \quad (2.194a)$$

С учетом (193a)

$$A \left( \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial A} \right)_T = Z_{\dot{A}} \sum_{N=0}^{\infty} N W_T(N),$$

находим

$$\overline{N(T)} = \frac{A}{Z_{\dot{A}}} \left( \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial A} \right)_T = \sum_N N W_T(N). \quad (2.194b)$$

Результат является определением среднего числа частиц в теории вероятностей.

**Внутренняя энергия.** Для канонического распределения внутренняя энергия (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Обобщаем этот результат для большого канонического распределения и получаем среднюю энергию газа

$$\overline{U(T)} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial T} \right)_A = \Omega - T \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_A, \quad (2.195)$$

где использовано

$$\ln Z_{\dot{A}} = -\frac{1}{kT} \Omega,$$

$$\frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Omega}{kT} \right) = \frac{\Omega}{kT^2} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \Omega}{\partial T}.$$

С учетом (2.183)

$$Z_{\dot{A}}(T, A) = \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT},$$

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

при фиксированном  $A$  из (2.195) получаем

$$\overline{U(T)} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{\dot{A}}}{\partial T} \right)_A = \frac{kT^2}{Z_{\dot{A}}} \left( \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial T} \right)_A = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} \sum_{N=0}^{\infty} \left( F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) A^N e^{-F/kT}.$$

Используем уравнение Гиббса–Гельмгольца (2.96)

$$F - T \frac{\partial F}{\partial T} = U_T(N),$$

и вероятность (2.193a)

$$W_T(N) = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} A^N e^{-F/kT},$$

в результате

$$\overline{U(T)} = \sum_N U_T(N) W_T(N). \quad (2.195a)$$

Результат является определением среднего значения внутренней энергии системы, что подтверждает (2.195).

### Распределение микросостояний по энергии и числу частиц

В большом каноническом распределении по числу частиц и по фазовому пространству (2.190)

$$dW_T(X, N) = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} \exp \left[ \frac{\mu N - H(X)}{kT} \right] dX$$

заменяем гамильтониан  $H$  на энергию системы  $E$ . Элемент объема фазового пространства  $dX$  выражаем через энергетическую плотность состояний (2.16) и интервал энергии

$$dX = g_N(E) dE.$$

Для газа с температурой  $T$  получаем **вероятность обнаружения состояния с числом частиц  $N$  и энергией в интервале  $(E, E + dE)$**

$$dW_T(E, N) = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} e^{(\mu N - E)/kT} g_N(E) dE. \quad (2.196)$$

Вероятность обнаружения  $N$  частиц на уровне с энергией  $E$  при температуре  $T$  равна

$$w_{T,E}(N) = \frac{dW_T(E, N)}{g_N(E) dE} = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} e^{(\mu N - E)/kT}. \quad (2.197)$$

### Дисперсия числа частиц

Отклонения от среднего значения макроскопической величины вызваны хаотичностью системы и описываются дисперсией. Для идеального газа со средним числом частиц  $\bar{N}$  при температуре  $T$  дисперсия числа частиц является среднеквадратичным отклонением от среднего

$$D_N \equiv \overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - (\bar{N})^2.$$

Выразим дисперсию через статистический интеграл (2.183)

$$Z_{\dot{A}}(T, A) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{(\mu N - F)/kT}.$$

Используем вероятность  $N$  частиц системы (2.191)

$$W_T(N) = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} e^{(\mu N - F)/kT},$$

находим среднее квадратичное числа частиц

$$\overline{N^2(T)} \equiv \sum_N N^2 W_T(N) = \frac{1}{Z_{\dot{A}}} \sum_N N^2 e^{(\mu N - F)/kT}.$$

Сумму с правой стороны выражаем через  $Z_{\dot{A}}$  путем дифференцирования по параметру  $\mu$

$$\frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{(\mu N - F)/kT},$$

$$\frac{\partial^2 Z_{\dot{A}}}{\partial \mu^2} = \frac{1}{(kT)^2} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{(\mu N - F)/kT},$$

получаем

$$\overline{N^2(T)} = \frac{(kT)^2}{Z_{\dot{A}}} \left( \frac{\partial^2 Z_{\dot{A}}}{\partial \mu^2} \right)_T. \quad (\text{П.7.1})$$

Из (2.193)

$$\bar{N} = \frac{kT}{Z_{\dot{A}}} \left( \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial \mu} \right)_T$$

и (П.7.1) находим

$$kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{1}{Z_{\dot{A}}} \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial \mu} \right) = \frac{(kT)^2}{Z_{\dot{A}}} \frac{\partial^2 Z_{\dot{A}}}{\partial \mu^2} - \left( \frac{kT}{Z_{\dot{A}}} \frac{\partial Z_{\dot{A}}}{\partial \mu} \right)^2.$$

Первое слагаемое справа совпадает с (П.7.1), второе – с (2.193), тогда

$$kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 \equiv D_N$$

Получено *среднее квадратичное числа частиц*

$$\overline{N^2(T)} = (\bar{N})^2 + kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_T \quad (\text{П.7.2})$$

и *дисперсия числа частиц*

$$D_N(T) = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_T = (kT)^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z_{\dot{A}}}{\partial \mu^2} \right)_T. \quad (\text{П.7.3})$$

Применим полученных результатов.

## Газ с поступательным движением частиц

Для атомарного газа, содержащего в среднем  $\bar{N}$  частиц с поступательным движением при температуре  $T$ , найдем  $\Omega$ -потенциал, дисперсию  $D_N$  и относительную флуктуацию  $\delta N / \bar{N}$  числа частиц.

Омега-потенциал получаем из (2.188)

$$\Omega = -kT \bar{N}.$$

Для частиц с поступательным движением из (2.159) и (2.161)

$$A = e^{\mu/kT} = \frac{h^3 \bar{n}}{(2\pi mkT)^{3/2}}$$

выражаем через химический потенциал среднее число частиц

$$\overline{N(T, \mu)} = \bar{n} V = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\mu/kT}.$$

Результат подставляем в (П.7.3)

$$D_N(T) = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_T.$$

Получаем

$$D_N(T) = \overline{N(T)}$$

– *дисперсия числа частиц равна среднему числу частиц*, что совпадает с результатом  $D = \bar{n}$  для распределения Пуассона. Относительная флуктуация

$$\frac{\delta N}{\bar{N}} = \frac{\sqrt{D_N}}{\bar{N}} = [\overline{N(T)}]^{-1/2} \quad (\text{П.7.5})$$

соответствует формуле (1.37).

## Вывод формулы Больцмана на основе химического потенциала

Формулу Больцмана (2.76) для локальной концентрации газа в потенциальном поле

$$n(\mathbf{r}) = n(0) e^{-u(\mathbf{r})/kT},$$

получим из условия термодинамического равновесия, выраженного через электрохимический потенциал.

Используем химический потенциал идеального газа атомов с поступательным движением (2.62а)

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right],$$

и электрохимический потенциал (2.59) в поле с потенциальной энергией частицы  $u(\mathbf{r})$

$$\mu'(\mathbf{r}) = \mu + u(\mathbf{r}).$$

Для точки  $\mathbf{r}$  получаем

$$\mu'(\mathbf{r}) = kT \ln \frac{h^3 n(\mathbf{r})}{(2\pi mkT)^{3/2}} + u(\mathbf{r}).$$

Потенциальную энергию отсчитываем от точки  $\mathbf{r} = 0$ , полагая  $u(0) = 0$ . Получаем электрохимический потенциал в начале координат

$$\mu'(0) = kT \ln \frac{h^3 n(0)}{(2\pi mkT)^{3/2}}.$$

При термодинамическом равновесии электрохимический потенциал одинаков во всех точках системы согласно (2.60)

$$\mu'(0) = \mu'(\mathbf{r}),$$

тогда

$$kT \ln \frac{h^3 n(0)}{(2\pi mkT)^{3/2}} = kT \ln \frac{h^3 n(\mathbf{r})}{(2\pi mkT)^{3/2}} + u(\mathbf{r}).$$

Объединяем слагаемые с логарифмами

$$kT \ln \frac{n(\mathbf{r})}{n(0)} = -u(\mathbf{r}),$$

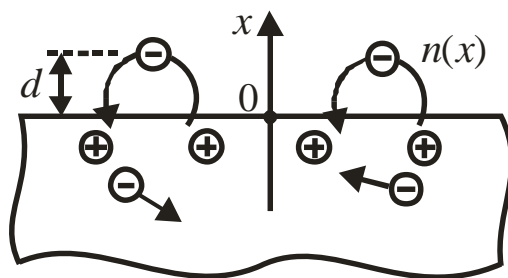
получаем **формулу Больцмана**

$$n(\mathbf{r}) = n(0) e^{-u(\mathbf{r})/kT}. \quad (\text{П.7.12})$$



## Распределение электронов у поверхности металла

Движущиеся из металла электроны проводимости притягиваются к положительному заряду нескомпенсированных ионов и возвращаются в металл, как показано на рисунке. Около поверхности металла в окружающей диэлектрической среде образуется облако из вылетающих и возвращающихся электронов с концентрацией  $n(x)$ , где ось  $x$  перпендикулярна к поверхности металла и начинается на ней. Получим функцию  $n(x)$  равновесного распределения и найдем характерную толщину  $d$  облака электронов над поверхностью металла.



При  $x \geq 0$  используем распределение Больцмана

$$n(x) = n(0) e^{-u(x)/kT} = n(0) e^{e\varphi(x)/kT}, \quad (\text{П.7.12a}).$$

где потенциальная энергия электрона  $u(x)$  связана с потенциалом точки  $\varphi(x)$ , где он находится

$$u(x) = -e \varphi(x).$$

Потенциал создается электронами с объемной плотностью электрического заряда

$$\rho(x) = -en(x)$$

согласно **уравнению Пуассона**

$$\Delta\varphi = \varphi''(x) = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon} \rho(x),$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды вне металла. Для распределения по оси  $x$  получаем

$$\varphi''(x) = \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon} n(x).$$

С учетом распределения Больцмана (П.7.12a)

$$n(x) = n(0) e^{-u(x)/kT}$$

потенциальная энергия электрона удовлетворяет уравнению

$$u''(x) = -e\varphi''(x) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon} n(x) = -\frac{e^2 n(0)}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-u(x)/kT}.$$

В результате задача нахождения концентрации электронов  $n(x)$  с учетом распределения Больцмана свелась к поиску функции потенциальной энергии электрона  $u(x)$  путем решения дифференциального уравнения

$$u''(x) = -\frac{e^2 n(0)}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-u(x)/kT}. \quad (\text{П.7.12б})$$

**Граничные условия.** Для получения частного решения (П.7.12б) необходимо задать граничные условия на поверхности металла и вдали от него. Концентрация вдали от металла  $n(\infty) = 0$ , тогда с учетом (П.7.12а)

$$n(x) = n(0) e^{-u(x)/kT},$$

для заземленного металла

$$u(\infty) = \infty, \quad u(0) \equiv 0. \quad (\text{П.7.12в})$$

Напряженность электрического поля  $E_x = -\varphi'$  на бесконечности равна нулю, тогда из  $u(x) = -e\varphi(x)$  находим

$$u'(\infty) = 0. \quad (\text{П.7.12г})$$

### Решение уравнения

$$u'' = -\frac{e^2 n(0)}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-u/kT}.$$

Понизим кратность дифференцирования. Умножаем уравнение на  $u'dx = du$ , учитываем  $u''dx = d(u')$ , находим

$$u''u'dx = u'd(u') = -\frac{e^2 n(0)}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-u/kT} du,$$

интегрируем

$$\int u'd(u') = -\frac{e^2 n(0)}{\varepsilon_0\varepsilon} \int e^{-u/kT} du.$$

Получаем

$$\frac{1}{2}(u')^2 = \frac{e^2 kT n(0)}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-u/kT} + c_1.$$

Учитываем граничные условия на бесконечности (П.7.12в) и (П.7.12г)

$$u'(\infty) = 0, \quad u(\infty) = \infty,$$

находим

$$c_1 = 0,$$

в результате

$$u' = \frac{du}{dx} = \sqrt{\frac{2e^2 kT n(0)}{\varepsilon_0 \varepsilon}} e^{-u/2kT}.$$

В уравнении разделяем переменные

$$e^{u/2kT} du = \sqrt{\frac{2e^2 kT n(0)}{\varepsilon_0 \varepsilon}} dx,$$

интегрируем

$$\int e^{u/2kT} du = \sqrt{\frac{2e^2 kT n(0)}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \int dx,$$

получаем

$$e^{u(x)/2kT} = \sqrt{\frac{e^2 n(0)}{2\varepsilon_0 \varepsilon kT}} x + c.$$

На поверхности заземленного металла используем (П.7.12в)  $u(0) = 0$ , находим

$$c = 1.$$

Объединяем параметры, вводя *расстояние экранирования Дебая*

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 n(0)}},$$

получаем

$$e^{u(x)/kT} = \left(1 + \frac{x}{d}\right)^2,$$

$$\frac{u(x)}{kT} = \ln \left( \frac{d+x}{d} \right)^2. \quad (\text{П.7.13})$$

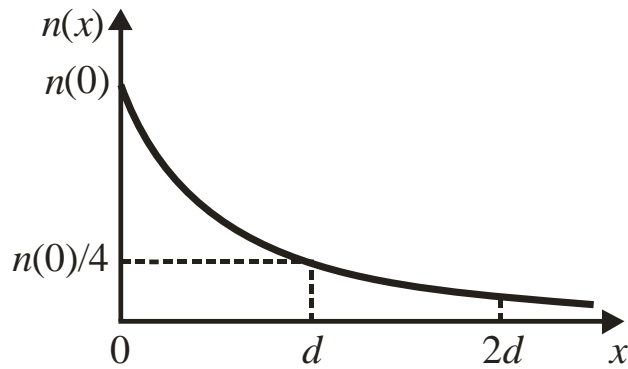
**Функция концентрации** следует из (П.7.12а)

$$n(x) = n(0) e^{-u(x)/kT}.$$

Подставляем (П.7.13)

$$n(x) = n(0) \left( \frac{d}{d+x} \right)^2.$$

Концентрация электронов  $n(x)$  как функция расстояния до поверхности металла, показана на рисунке.



Концентрация убывает в четыре раза при  $x = d$ . Расстояние Дебая

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon kT}{e^2 n(0)}}$$

показывает характерную протяженность электронного облака у поверхности металла и имеет величину порядка ангстрема, то есть размера атома. Расстояние увеличивается с ростом температуры и диэлектрической проницаемости среды вне металла и уменьшается с ростом концентрации электронов внутри металла.

### Донорная примесь в полупроводнике

Атом-донор полупроводника отдает валентный электрон в состав электронного газа примесной проводимости  $n$ -типа, и становится ионом с зарядом  $+e$ . Ион притягивает электронный газ и его концентрация  $n(\mathbf{r})$  зависит от расстояния  $r$  до иона. При температуре полупроводника  $T$  и средней концентрации свободных электронов  $n_0$  найдем распределение потенциала и концентрации электронов вокруг донорной примеси, а также размеры области полупроводника, где существенно электрическое поле донора.

Начало координат  $\mathbf{r} = 0$  выбираем в точке, где находится ион, тогда его распределение плотности заряда  $e\delta(\mathbf{r})$ . Электрическое поле иона изменяет концентрацию электронного газа. Возникает избыточная, по сравнению со средним значением, плотность заряда

$$-e [n(\mathbf{r}) - n_0],$$

где  $n_0 = n(\infty)$  – средняя концентрация электронов проводимости на большом расстоянии от иона. Результирующая плотность заряда

$$\rho(\mathbf{r}) = e\delta(\mathbf{r}) - e [n(\mathbf{r}) - n_0].$$

Распределение потенциала связано с распределением заряда уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon} \rho.$$

Для рассматриваемой задачи получаем

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon} \{-\delta(\mathbf{r}) + [n(\mathbf{r}) - n_0]\}, \quad (\text{П.7.13a})$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала полупроводника. Из равенства электрохимических потенциалов разных точек в состоянии равновесия системы

$$\mu'(\mathbf{r}) = \mu'(\infty)$$

с учетом

$$\varphi(\infty) = 0, \quad n(\infty) = n_0,$$

следует распределение Больцмана

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{e\varphi(\mathbf{r})/kT}.$$

При относительно высокой температуре  $kT \gg e\varphi$  разлагаем экспоненту в ряд по малому показателю и оставляем первые два слагаемые

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \left( 1 + \frac{e\varphi}{kT} \right),$$

тогда

$$n(\mathbf{r}) - n_0 = \frac{en_0}{kT} \varphi(\mathbf{r}). \quad (\text{П.7.13б})$$

Уравнение Пуассона (П.7.13a)

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon} \{-\delta(\mathbf{r}) + [n(\mathbf{r}) - n_0]\}$$

получает вид

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon} \left[ -\delta(\mathbf{r}) + \frac{en_0}{kT} \varphi(\mathbf{r}) \right].$$

Перестановка слагаемых дает *трехмерное уравнение Гельмгольца* с правой частью в виде дельта-функции

$$(-\Delta + \mu^2)\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon} \delta(\mathbf{r}),$$

где *волновое число*

$$\mu \equiv \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0\varepsilon kT}}.$$

**Решение уравнения.** Дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами решаем методом преобразования Фурье. Используем

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q,$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\varphi}(\mathbf{q}) d^3q,$$

$$\begin{aligned} -\Delta e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} &\equiv -\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} = \\ &= (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = q^2 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Подстановка в уравнение

$$(-\Delta + \mu^2)\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \delta(\mathbf{r})$$

дает

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (q^2 + \mu^2) \hat{\varphi}(\mathbf{q}) d^3q = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q.$$

Сравниваем подынтегральные функции и находим фурье-образ потенциала

$$\hat{\varphi}(\mathbf{q}) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{q^2 + \mu^2},$$

где  $\mathbf{q}$  – волновой вектор. Обратным преобразованием Фурье получаем потенциал

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{(2\pi)^3 \varepsilon_0 \varepsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 + \mu^2} d^3q.$$

При вычислении интеграла используем в пространстве волнового вектора  $\mathbf{q}$  сферические координаты с осью  $q_z$  вдоль вектора  $\mathbf{r}$ , тогда

$$d^3q = -q^2 dq d(\cos\theta) d\varphi,$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = qr \cos\theta,$$

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^3 \varepsilon_0 \varepsilon} \int_0^{\infty} \frac{q^2}{q^2 + \mu^2} dq \int_{-1}^1 e^{iqr \cos\theta} d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Полагаем  $\cos\theta = x$  и интегрируем по углу  $\varphi$

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \int_0^\infty \frac{q^2}{q^2 + \mu^2} dq \int_{-1}^1 e^{iqr x} dx.$$

Вычисляем интеграл

$$\int_{-1}^1 e^{iqr x} dx = \frac{1}{iqr} (e^{irq} - e^{-irq}),$$

тогда

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{ir} \left( \int_0^\infty \frac{e^{irq} q}{q^2 + \mu^2} dq - \int_0^\infty \frac{e^{-irq} q}{q^2 + \mu^2} dq \right).$$

Во втором интеграле заменяем  $q \rightarrow -q$

$$\int_0^\infty \frac{e^{-irq} q}{q^2 + \mu^2} dq = - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{irq} q}{q^2 + \mu^2} dq,$$

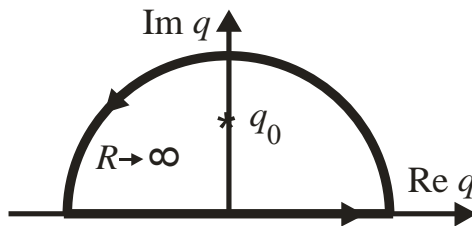
получаем

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{ir} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{irq} q}{q^2 + \mu^2} dq. \quad (\text{П.7.13в})$$

### Вычисление интеграла

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{e^{irq} q}{q^2 + \mu^2} dq$$

проводим при помощи теории вычетов. Контур интегрирования в комплексной плоскости проходит вдоль вещественной оси. С учетом  $r > 0$  замыкаем контур в верхней полуплоскости, как показано на рисунке.



Это обеспечивает зануление подынтегральной функции

$$f(q) = \frac{e^{irq} q}{q^2 + \mu^2}$$

на дуге контура интегрирования при

$$q = R e^{i\varphi} = R \cos \varphi + i R \sin \varphi, \quad 0 < \varphi < \pi, \quad R \rightarrow \infty.$$

Действительно, поскольку  $\sin \varphi \geq 0$ , то

$$q e^{ir q} = R e^{i \varphi} e^{ir R \cos \varphi} e^{-r R \sin \varphi} \Big|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0,$$

$$\left| \frac{1}{q^2 + \mu^2} \right|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

В результате интеграл по контура сводится к интегралу по вещественной оси. Внутри контура находится полюс в точке

$$q_0 = i\mu.$$

Вычет в полюсе для подынтегральной функции

$$f(q) \equiv \frac{g(z)}{h(z)},$$

где

$$g(q) = e^{ir q} q, \quad h(q) = q^2 + \mu^2,$$

ищем по формуле

$$\text{Res}_{q_0} f(z) = \frac{g(q_0)}{h'(q_0)}.$$

Находим

$$\text{Res}_{q=i\mu} \frac{e^{ir q} q}{q^2 + \mu^2} = \frac{1}{2} e^{-\mu r}.$$

По теореме о вычетах интеграл равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ir q} q}{q^2 + \mu^2} dq = 2\pi i \text{Res}_q f(z) = \pi i e^{-\mu r}.$$

Из (П.7.13в)

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{ir} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ir q} q}{q^2 + \mu^2} dq$$

получаем распределение потенциала вокруг донорной примеси

$$\varphi(r) = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{e^{-\mu r}}{r}. \quad (\text{П.7.14})$$

**Анализ решения.** Отклонение концентрации от среднего значения с учетом (П.7.13б)



$$n(r) - n_0 = \frac{en_0}{kT} \varphi(r)$$

и (П.7.14) равно

$$\Delta n(r) = n(r) - n_0 = \frac{e^2 n_0}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon kT} \frac{e^{-\mu r}}{r}.$$

Потенциал и отклонение концентрации уменьшаются в  $e \sim 2,7$  раз на расстоянии *радиуса экранирования Дебая*

$$r_D \equiv \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 n_0}}. \quad (\text{П.7.14a})$$

Для кремния

$$\varepsilon = 11,8, \quad n_0 \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

При  $T = 300 \text{ К}$  получаем

$$r_D = 130 \text{ \AA}.$$

Находим

$$kT \sim 10 e \varphi(r_D),$$

следовательно, условие применимости решения  $kT \gg e\varphi$  выполняется. Радиус Дебая сравним со средним расстоянием между электронами

$$r : n^{-1/3} : 200 \text{ \AA}.$$

### Капля жидкости в насыщенном паре

Методы микро- и нанoeлектроники используют кристаллы и капли микроскопического размера. Их управляемое выращивание является важной технической задачей. Рассмотрим образование капли жидкости радиусом  $R$  в насыщенном паре. Получим условия увеличения и уменьшения размера капли с коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$ . Аналогичная задача возникает при выращивании квантовой точки в насыщенном растворе.

Образование капли происходит при переходе  $N$  частиц пара 1 в жидкость 2. При этом химический потенциал пара  $\mu_1$  должен превышать химический потенциал жидкости  $\mu_2$

$$\mu_1 > \mu_2.$$

При изотермическом и изохорическом образовании капли  $T, V = \text{const}$  система равновесная при минимуме свободной энергии  $F(T, V, N)$ . Из (2.177)

$$F = -PV + N \mu(T, P)$$

с учетом энергии поверхностного натяжения жидкости  $U_S = \sigma S$  получаем

$$F = -PV + N \mu(T, P) + \sigma S,$$

где  $S$  – площадь поверхности капли.

При образовании капли изменяется химический потенциал и увеличивается площадь поверхности жидкости на  $\Delta S = 4\pi R^2$ , где  $R$  – радиус капли. Находим изменение свободной энергии

$$\Delta F = (\mu_2 - \mu_1)N + \sigma \Delta S = (\mu_2 - \mu_1) \frac{4\pi}{3\nu} R^3 + 4\pi R^2 \sigma, \quad (\text{П.7.15})$$

где  $N = \frac{4\pi R^3}{3\nu}$  – число микрочастиц жидкости в капле;  $\nu$  – объем микрочастицы.

В равновесной системе размер капли не меняется. Равновесие соответствует экстремуму свободной энергии

$$\left. \frac{d(\Delta F)}{dR} \right|_{R=R_0} = 0.$$

Используем

$$\frac{d(\Delta F)}{dR} = (\mu_2 - \mu_1) \frac{4\pi}{\nu} R^2 + 8\pi \sigma R,$$

получаем **равновесный радиус капли**

$$R_0 = \frac{2\sigma\nu}{\mu_1 - \mu_2}. \quad (\text{П.7.16})$$

С учетом

$$\frac{d^2(\Delta F)}{dR^2} = (\mu_2 - \mu_1) \frac{8\pi}{\nu} R + 8\pi \sigma$$

выполняется

$$\left. \frac{d^2(\Delta F)}{dR^2} \right|_{R=R_0} = -8\pi \sigma < 0.$$

Следовательно, свободная энергия максимальна. Устойчивое равновесие соответствует минимуму свободной энергии, поэтому **состояние капли неустойчиво: при  $R > R_0$  капля самопроизвольно увеличивается; при  $R < R_0$  капля испаряется.**

Возникают вопросы:

Как стабилизировать каплю равновесного размера?

Как изменится состояние капли, если она образуется вокруг иона?

### Заряженная капля в насыщенном паре

Ион радиусом  $R_I$  имеет заряд  $q$ , его окружает пар с химическим потенциалом  $\mu_1$ . При  $\mu_1 > \mu_2$  вокруг иона образовалась капля жидкости радиусом  $R$  с химическим потенциалом  $\mu_2$ . Найдем изменение свободной энергии при образовании капли.

Используем обозначения и результаты предыдущего примера. Дополнительно учитываем энергию электрического поля капли

$$dW = \rho_E dV = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E^2}{2} 4\pi r^2 dr = \frac{q^2}{8\pi \varepsilon_0} \frac{dr}{\varepsilon r^2}.$$

Здесь

$\rho_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E^2}{2}$  – плотность электрической энергии поля в области с напряженностью  $E$ ;

$dV = 4\pi r^2 dr$  – объем шарового слоя радиусом  $r$  толщиной  $dr$ ;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости;

$E = \frac{q}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r^2}$  – напряженность поля внутри капли при  $R_I \leq r < R$ ;

$E = \frac{q}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$  – напряженность поля в вакууме вне капли.

К вкладу без поля (П.7.15)

$$(\Delta F)_0 = (\mu_2 - \mu_1) \frac{4\pi}{3\nu} R^3 + 4\pi R^2 \sigma$$

добавляем изменение энергии электрического поля внутри и вне капли при ее образовании

$$(\Delta F)_E = \int \rho_E dV = \frac{q^2}{8\pi \varepsilon_0} \left( \int_{R_I}^R \frac{dr}{\varepsilon r^2} - \int_{R_I}^R \frac{dr}{r^2} \right) = -\frac{q^2}{8\pi \varepsilon_0} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{R_I} - \frac{1}{R} \right)$$

тогда

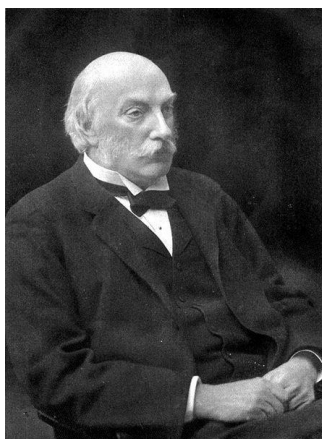
$$\begin{aligned} \Delta F &= (\Delta F)_0 + (\Delta F)_E = \\ &= (\mu_2 - \mu_1) \frac{4\pi R^3}{3\nu} + 4\pi R^2 \sigma - \frac{q^2}{8\pi \varepsilon_0} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{R_I} - \frac{1}{R} \right). \end{aligned}$$

При достаточно большом заряде  $q$  и малом размере иона  $R_I$  главную роль играет третье слагаемое. Оно отрицательное и уменьшается с увеличением радиуса капли  $R$ . При уменьшении свободной энергии возрастает устойчивость системы. В результате **заряженная капля увеличивается даже в ненасыщенном паре**.

Если капля получает заряд за счет эмиссии электронов, то, как показал Рэлей в 1882 г., при достаточно малом размере  $R_0 \leq 50$  мкм, называемом **предел Рэля**, капля становится неустойчивой из-за преобладания сил электростатического отталкивания над поверхностным натяжением. Капля вытягивается, из ее концов выбрасывается заряд, переносимый струями жидкости. Капля радиусом  $R$  с зарядом  $q$  стабильна при

$$\frac{q^2}{64\pi^2\epsilon_0\sigma R^3} < 1.$$

Предел Рэля подтвержден экспериментально в работе D. Duft, T. Achtzehn *et al.* Coulomb fission: Rayleigh jets from levitated microdroplets // Nature **421**, 128 (2003). Капля этиленгликоля  $R = 24$  мкм достигает предела Рэля при  $q \approx 20 \cdot 10^6 e$ , она вытягивается в эллипсоид, из противоположных полюсов выбрасываются струи диаметром  $\sim 1,5$  мкм, разбивающиеся далее на мелкие капли. За время  $\sim 200$  мкс заряд капли уменьшается на  $\sim 1/3$ , масса – на  $\sim 1/30$ , ее форма возвращается к сферической.



Джон Уильям Стрэтт  
(лорд Рэлей) (1842–1919)

## УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

На рубеже XIX–XX вв. делались попытки применить классическую статистическую физику для описания электромагнитного теплового излучения в полости, электронного газа в металле, тепловых свойств кристалла. Оказалось, что в этих областях следствия теории противоречат опыту.

### Противоречия между классической теорией и экспериментом

**Теплоемкость твердых тел.** Металл состоит из кристаллической решетки ионов, потерявших свои валентные электроны, и электронов, ставших свободными. Для одновалентного металла количество ионов равно количеству свободных электронов и для моля вещества равно числу Авогадро  $N_A$ . Теплоемкость металла

$$C_V = C_1 + C_2$$

включает вклад электронного газа  $C_1$  и вклад ионов решетки  $C_2$ .

Свободный электрон имеет 3 степени свободы и по теореме о распределении энергии по степеням свободы его средняя энергия

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT.$$

Внутренняя энергия моля и молярная теплоемкость электронного газа

$$U_M = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}RT,$$

$$(C_1)_M \equiv \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2}R,$$

где  $R \equiv N_A k$ .

Ион решетки имеет 3 колебательные степени свободы, на каждую приходится тепловая энергия  $kT$ , тогда средняя энергия иона, внутренняя энергия моля и молярная теплоемкость кристаллической решетки

$$\bar{\varepsilon} = 3kT,$$

$$U_M = 3N_A kT = 3RT,$$

$$(C_2)_M = 3R.$$

Для молярной теплоемкости металла получаем

$$(C_V)_M = (C_1)_M + (C_2)_M = 4,5R,$$

для диэлектрика, не имеющего свободных электронов:

$$(C_V)_M = (C_2)_M = 3R.$$

Эксперименты при нормальной и более высокой температурах подтверждают закон Дюлонга и Пти (П.4.3)

$$(C_V)_M = 3R$$

как для металлов, так и для диэлектриков. Следовательно, **электронный газ не дает вклада в теплоемкость металла**. При температуре, существенно меньшей нормальной, эксперимент обнаруживает зависимость теплоемкости от температуры – для диэлектриков

$$C_V \sim T^3;$$

для металлов

$$C_V \sim (aT + bT^3).$$

Для объяснения этих результатов необходимо учитывать квантовые свойства микрочастиц.

**Магнетизм системы зарядов.** Согласно теореме Бора – ван Лёвен, рассмотренной ранее, система зарядов не проявляет магнитных свойств, что противоречит свойствам магнетизма ряда металлов.

Причиной расхождения классической теории и эксперимента являются квантовые эффекты.

### **Квантовые свойства микрочастиц и условия применимости классической теории**

Эксперимент показывает, что микрочастица обладает не только классическими корпускулярными свойствами, но и волновыми, квантовыми свойствами. В области применимости классической физики не должны проявляться волновые свойства микрочастиц. Эти свойства вызывают следующие физические явления:

**1.** Движущаяся микрочастица с модулем импульса  $p$  обнаруживает волновые свойства и характеризуется **длиной волны де Бройля**

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

где  $h$  – постоянная Планка. Квадрат амплитуды волны пропорционален вероятности обнаружения частицы. Двигаясь по замкнутому пути, волна накладывается на свое продолжение и интерферирует. Частица обнаруживается только на таких траекториях и с таким импульсом, где интерференция создает максимум амплитуды волны. Максимум интерференции возникает, когда на протяжении траектории укладывается целое число длин волн. В результате импульс частицы, движущейся по разрешенной траектории  $n=1,2,3,\dots$ , удовлетворяет **условию квантования Бора–Зоммерфельда**

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = h n$$

– **циркуляция импульса частицы по траектории кратна постоянной Планка**. Энергия частицы связана с модулем импульса

$$\varepsilon_n = \frac{p_n^2}{2m}.$$

Квантование импульса приводит к квантованию энергии микрочастицы. У макрообъекта масса велика и расстояние между соседними уровнями энергии гораздо меньше тепловой энергии  $\sim 1/30$  эВ при  $T = 300$  К, поэтому квантование энергии не проявляется.

**2.** Состояние микрочастицы зависит не только от энергии, но и от спина – собственного момента количества движения. При фиксированной энергии у частицы может быть несколько состояний, отличающихся проекцией спина. Это называется вырождением состояний по энергии и меняет свойства газа частиц.

**3.** Тождественность микрочастиц и принцип запрета Паули для **фермионов** – частиц с полуцелым спином, утверждает, что **два и более фермиона не могут быть в одном состоянии**. Фермионом является электрон. В отличие от фермионов частицы с целочисленным спином – **бозоны** (например, кванты света фотоны), могут находиться в одном состоянии в неограниченном количестве. Поэтому газ фермионов и газ бозонов проявляют различные свойства.

Ограничим область значений параметров системы, для которых применима классическая статистическая физика, то есть квантовые свойства не существенны.

**Высокая температура.** Для частицы в кубическом ящике со стороной  $L$  при движении между противоположными стенками на пути протяженностью  $2L$  условие квантования Бора–Зоммерфельда дает

$$2L p_n = h n,$$

где  $n=1,2,3,\dots$ , и допускает дискретные значения импульса

$$p_n = \frac{h}{2L} n.$$

В результате энергия частицы квантуется

$$\varepsilon_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2.$$

Дискретность спектра несущественна, если расстояние между соседними уровнями гораздо меньше тепловой энергии

$$kT \gg \frac{h^2}{8mL^2}. \quad (2.197)$$

Для системы с характерным размером  $L = 1 \text{ нм}$ , содержащей электроны, получаем

$$\frac{h^2}{8mL^2} \cong 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ эВ},$$

что равно тепловой энергии  $kT$  при температуре  $\sim 10^{-8} \text{ К}$ . Следовательно, **классическая теория выполняется для частиц, находящихся в макроскопическом объеме при относительно высокой температуре.**

При движении частицы газа с зарядом  $q$  с наиболее вероятной скоростью и импульсом

$$v_{\hat{a}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

$$p_{\hat{a}} = \sqrt{2mkT}$$

в магнитном поле с индукцией  $B$  применима классическая теория, если длина волны де Бройля мала по сравнению с радиусом орбиты заряда

$$R = \frac{p_{\hat{a}}}{qB} \gg \lambda = \frac{h}{p_{\hat{a}}}.$$

Это ограничивает величину магнитного поля сверху и температуру газа снизу

$$B \ll \frac{2mkT}{hq}.$$

**Малая концентрация частиц.** Длина волны де Бройля несущественна при большом расстоянии  $r$  между частицами

$$r \gg \lambda = h / p.$$



Согласно распределению Максвелла наиболее вероятный импульс частицы в газе с температурой  $T$

$$p_{\hat{a}} = \sqrt{2mkT},$$

тогда длина волны де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}.$$

При среднем расстоянии  $\bar{r}$  между частицами газа на одну частицу приходится средний объем  $\bar{r}^3$ . Тогда для  $N$  частиц в объеме сосуда  $V$  концентрация частиц  $n = N/V$  и  $\bar{r}$  связаны соотношением

$$\bar{r}^3 N \approx V, \quad \bar{r} \approx n^{-1/3}.$$

Из условия  $\bar{r} \gg \lambda$  получаем

$$(2mkT)^{1/2} \gg h n^{1/3}. \quad (2.198)$$

**Классическая теория идеального газа выполняется при достаточно малой концентрации, высокой температуре и не слишком малой массе частицы.** Как следует из выражения (2.158) для химического потенциала

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right],$$

в области применимости классической теории (2.198) химический потенциал газа отрицательный.

Для гелия при нормальных условиях

$$n = P / kT \approx 2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3},$$

$$m = \mu / N_A \approx 6,6 \cdot 10^{-24} \text{ а},$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \approx 10^{-9} \text{ м},$$

$$\bar{r} \approx n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

$$\mu \approx -0,33 \text{ эВ},$$

выполняется  $\bar{r} \gg \lambda$  и классическая физика применима.

Для электронов металла при нормальной температуре

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \approx 1 \text{ нм},$$

$$\bar{r} \approx 0,21 \text{ нм}, \quad \bar{r} < \lambda.$$

**Классическая физика не применима для электронного газа в металле.**

Для полупроводников в табл. 1 приведена длина волны де Бройля электрона проводимости в нанометрах.

Таблица 1. Длина волны де Бойля в полупроводниках

Температура	Ge	Si	GaAs	InSb
$T = 77 \text{ К}$	12	15,4	58	134
$T = 300 \text{ К}$	6	7,7	29	67

В узкозонных полупроводниках с шириной запрещенной зоны  $E_g < 0,3 \text{ эВ}$ , например InSb и InAs, концентрация электронов проводимости велика,  $\bar{n} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , условие классического описания  $n \gg \lambda$  нарушается.

**Большой объем фазового пространства**, занимаемый узлом кристаллической решетки, по сравнению с постоянной Планка

$$\Delta X_1 = \delta x \delta p_x \gg \hbar. \quad (2.199)$$

Флуктуации импульса и координаты узла решетки выражаем через параметры системы. По теореме о распределении энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия одномерного движения узла кристаллической решетки

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин},x}} = \frac{\overline{p_x^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT,$$

тогда

$$\overline{p_x^2} = mkT.$$

С учетом  $\overline{p_x} = 0$  тепловая флуктуация проекции импульса

$$\delta p_x \equiv \sqrt{(\Delta p_x)^2} = \sqrt{\overline{p_x^2}} = \sqrt{mkT}.$$

Для потенциальной энергии упругих колебаний с частотой  $\omega$  аналогично находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот},x}} = \omega^2 m \overline{x^2} / 2 = kT / 2,$$

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{\omega^2 m}.$$

Тепловая флуктуация координаты узла с учетом  $\overline{x} = 0$  равна

$$\delta x \equiv \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{\overline{x^2}} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

В результате

$$\delta x \delta p_x = \frac{kT}{\omega}.$$

Условие применимости классического описания (2.199)

$$\Delta X_1 = \delta x \delta p_x \gg \hbar$$

получает вид

$$kT \gg \hbar\omega. \quad (2.200)$$

Чем прочнее кристалл, тем больше частота тепловых колебаний узла, так для меди  $\hbar\omega/k \approx 230 \text{ Ê}$ , для алмаза  $\hbar\omega/k \approx 830 \text{ Ê}$ . ***С увеличением энергии взаимодействия между узлами частота их колебаний возрастает.*** Следовательно, чем прочнее кристалл, тем меньше согласие с классической теорией при понижении температуры. Классическая физика не применима для прочных кристаллов при низкой температуре.

Для систем, нарушающих хотя бы одно из полученных условий, необходимо использовать квантовую статистическую физику. Для неравновесной системы квантовое поведение существенно не только при низкой температуре, но также при относительно высокой температуре  $\sim 100 \text{ Ê}$ , как показано для перепутанных систем в 2010 г. в работе V. Vedral. Hot entanglement // Nature **468**, 769.

## КОЛЛОКВИУМ

1. **Фазовое пространство** для идеального газа. Микросостояние и макросостояние. Фазовый ансамбль. Число степеней свободы частицы. Число микросостояний в объеме  $d^{fN} q d^{fN} p$ . Плотность микросостояний фазового ансамбля. Теорема Лиувилля.
2. **Каноническое распределение.** Условие применимости. Статистический интеграл. Свободная энергия. Применение к идеальному газу. Статистический интеграл поступательного движения частицы.
3. **Распределение энергии частицы по степеням свободы** для гамильтониана со степенными зависимостями. Неустраняемая погрешность измерительного прибора с упругой силой.
4. **Распределение Максвелла** по модулю скорости и по энергии для концентрации частиц газа при температуре  $T$ . Наиболее вероятные и средние значения.
5. **Распределение Больцмана** по координате для числа частиц газа при температуре  $T$  во внешнем поле с потенциальной энергией  $u(\mathbf{r})$ . Формула Больцмана для концентрации частиц в однородном поле тяжести.
6. **Термодинамические потенциалы.** Внутренняя энергия, свободная энергия. Химический и электрохимический потенциалы. Условие равновесия системы. Химический потенциал и статистический интеграл. Зависимости химического потенциала.

## ЭКЗАМЕН

1. Биномиальное распределение. Дробовой шум.
2. Микроканоническое распределение. Энергетическая плотность состояний и ее вычисление.
3. Микроканоническое распределение. Вычисление и смысл давления, температуры, энтропии.
4. Каноническое распределение. Статистический интеграл, внутренняя энергия, энтропия. Принцип Ландауэра.
5. Распределение тепловой энергии по степеням свободы. Закон Дюлонга и Пти.
6. Распределение энергии по степеням свободы. Флуктуационная ЭДС активного сопротивления.
7. Распределение Максвелла по скорости, по энергии. Средние значения скорости и энергии.
8. Плотность потока частиц, плотность потока энергии.
9. Термоэлектронная эмиссия. Формула Ричардсона. Закон Аррениуса.
10. Распределение Больцмана. Газ в центрифуге.
11. Распределение Больцмана. Поляризация диэлектрика.
12. Химический потенциал и активность. Вычисление для идеального газа.
13. Распределение частиц по уровням энергии непрерывного и дискретного спектров.
14. Большое каноническое распределение. Выражения для числа частиц, внутренней энергии, дисперсии числа частиц.