

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ МАТЕМАТИКИ, ФІЗИКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

В. М. Адамян, М. Я. Сушко

ОСНОВИ КВАНТОВОЇ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

*Конспект лекцій для студентів і аспірантів
фізичних спеціальностей університетів*

ОДЕСА
ОНУ
2020

УДК 536.7:538.9(075)

А 283

Рецензенти:

В. М. Бондарєв, доктор фізико-математичних наук, Науково-дослідний інститут фізики ОНУ імені І.І. Мечникова;

С. В. Козицький, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної механіки національного університету “Одеська морська академія”.

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова,
протокол № 4 від 18 червня 2020 р.

Друкується за фінансової підтримки благодійного фонду
”Фонд КТФ-ОНУ”

Адамян В. М.

А 283 Основи квантової статистичної фізики : вибрані лекції /
В. М. Адамян, М. Я. Сушко. – Одеса : “Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова”, 2020. – 74 с.
ISBN 978-617-689-372-1

Розглядаються базові поняття та положення квантової статистичної фізики, окремі її математичні методи та приклади їх застосувань до моделей ідеальних квантових газів та обмінної взаємодії у феромагнетиках.

Для студентів, аспірантів і викладачів університетів, що приступають до поглибленого вивчення чи викладання статистичної фізики і термодинаміки, загальних і спеціальних курсів з фізики (теорії) твердого тіла, наноелектроніки, квантової теорії інформації тощо.

УДК 536.7:538.9(075)

ISBN 978-617-689-372-1

© Адамян В. М., Сушко М. Я., 2020

©Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2020

Зміст

Передмова	4
1. Вихідні ідеї та співвідношення	6
2. Моделі термостатів	9
2.1. Система гармонічних осциляторів	9
2.2. Ідеальний газ	11
3. Статистичний оператор	14
4. Основні термодинамічні змінні та функції	17
4.1. Зовнішні параметри	17
4.2. Вільна енергія	18
4.3. Ентропія	19
4.4. Ентропія та інформація	21
4.5. Середня енергія і тиск	25
5. Ідеальний бозе-газ	27
6. Ідеальний фермі-газ	37
7. Феромагнетики	43
7.1. Модель Гейзенберга	43
7.2. Доведення теореми Пайєрлса – Боголюбова	52
7.3. Наближення середнього поля	56
Контрольні запитання і література до розділів	60
Список рекомендованої літератури	70
Предметний покажчик	72

Передмова

У цьому конспекті зібрано воедино тексти окремих лекцій з фундаментальних основ і методів квантової статичної механіки, що раніше викладалися в загальних і спеціальних курсах авторів з квантової механіки, термодинаміки і статистичної фізики, квантової теорії твердого тіла, а тепер включені в нові курси з наноелектроніки та теорії інформації для бакалаврів, магістрів та аспірантів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. У ньому з позицій квантової теорії обговорюється генезис фундаментальних понять і положень статистичної механіки, розглядаються її відносно прості математичні інструменти й методики їх застосування, та – як вихідні точки для подальшого розвитку й застосувань відповідних теорій – вивчаються особливості бозе- і фермі-газів й окреслюється підхід до квантової теорії магнетизму. Там, де це необхідно і доречно, наводяться посилання на першоджерела обговорюваних питань і результатів.

Зрозуміло, що майже всі вказані теми так чи інакше присутні або зачіпаються в університетських пропедевтичних навчальних курсах, присвячених основам та застосуванням термодинаміки і статистичної фізики. Але на початковому етапі входження в статистичну фізику зацікавлений студент ще, як правило, не має достатніх умінь і навичок, щоб повністю осягнути цю галузь теоретичної фізики, а тому вимушено її викладання в таких курсах є до певної міри декларативним. З огляду на це лаконічна, але досить аргументована презентація її ключових положень є нагальною для подальшого поглибленого і детального вивчення цієї науки у всьому різноманітті її застосувань.

Зазначимо, що поза рамками тексту поки що залишаються такі поняття теорії систем багатьох частинок як вторинне квантування, метод функцій Гріна, функціонал густини тощо. Ав-

тори сподіваються з часом доповнити й збагатити ними запропоноване видання. Однак, як нам здається, уже в нинішньому вигляді воно буде корисним студентам, аспірантам і викладачам університетів, що приступають до поглибленого вивчення або викладання статистичної фізики і термодинаміки.

Автори щиро вдячні благодійному фонду “Фонд КТФ–ОНУ” за фінансову підтримку публікації цього конспекту.

В. М. Адамян,
М. Я. Сушко

1. Вихідні ідеї та співвідношення

Розглянемо фізичну систему \mathfrak{S} (частину кристала, краплю рідини тощо), яка перебуває в контакті з термостатом \mathfrak{T} при температурі T , та позначимо гамільтоніани \mathfrak{S} і \mathfrak{T} через відповідно \hat{H} і \hat{G} . Нехай $\{\nu\}$ – повний набір квантових чисел, що нумерують елементи повної ортонормованої системи власних векторів $|\nu\rangle$ та відповідних власних значень ε_ν оператора \hat{H} :

$$\hat{H}|\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\nu\rangle.$$

Головне положення квантової статистичної механіки формулюється наступним чином: *якщо \mathfrak{S} перебуває в стані теплової рівноваги з \mathfrak{T} , то ймовірність того, що вона при вимірюванні виявиться у квантовому стані, якому відповідає вектор стану $|\nu\rangle$, (далі для стислості – просто у квантовому стані $|\nu\rangle$), дорівнює*

$$\frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_\nu}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де

$$Z = \sum_\nu \exp\left(-\frac{\varepsilon_\nu}{k_B T}\right), \quad (2)$$

k_B – стала Больцмана; при вимірюванні в \mathfrak{S} фізичної величини, якій відповідає оператор \hat{A} , її спостережуване значення (математичне сподівання)

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\nu \langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle \exp\left(-\frac{\varepsilon_\nu}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Подальший виклад присвячено обґрунтуванню цього положення та його застосуванням до конкретних задач теорії газів і конденсованих середовищ. Спершу спробуємо навести аргументи, що вказують на його правильність.

Розглянемо систему, утворену \mathfrak{S} та \mathfrak{T} , які вважатимемо такими, що слабо взаємодіють між собою. Гамільтоніан об'єднаної

системи діє в просторі, що є тензорним добутком гільбертових просторів векторів стану \mathfrak{S} і \mathfrak{T} . Цей гамільтоніан має вигляд $\hat{H} + \hat{G} + \hat{H}_{\text{int}}$, де \hat{H}_{int} – оператор збурення, відповідальний за слабку взаємодію між \mathfrak{S} та \mathfrak{T} . Якщо останню увімкнено в деякий момент, то через певний проміжок часу, рано чи пізно, об'єднана система досягне стану теплової рівноваги.

Нехай $|\nu\rangle$ і $|\mu\rangle$ – два власні стани \mathfrak{S} з однаковими енергіями $\varepsilon_\nu = \varepsilon_\mu$. Тоді ймовірності знайти \mathfrak{S} , що перебуває у стані теплової рівноваги з \mathfrak{T} , у цих станах є, очевидно, рівними. Справді, унаслідок рівності їх енергій інфінітезимальне збурення може спричиняти переходи між станами $|\nu\rangle$ і $|\mu\rangle$ за посередництвом переходів у складеній системі $\mathfrak{S} + \mathfrak{T}$. Якщо \mathfrak{S} перебуває в контакті з \mathfrak{T} на протязі довгого часу, то слід очікувати, що такі переходи є рівноймовірними, а тому рівноймовірними є і самі ці стани. У той самий час немає жодних причин уважати рівними ймовірності знайти \mathfrak{S} у власних станах з різними значеннями енергії.

Оскільки два стани з однаковими енергіями є рівноймовірними, то ймовірність p знайти \mathfrak{S} у стані з певною енергією ε залежить лише від значення ε : $p = p(\varepsilon)$.

З цього моменту припускатимемо, що:

1) *термостат \mathfrak{T} , кількість частинок N у ньому та його енергія E є настільки великими, що в стані теплової рівноваги відношення повної кількості частинок і повної енергії об'єднаної системи $\mathfrak{T} + \mathfrak{S}$ до відповідно N і E є інфінітезимально близькими до 1;*

2) *дозволені рівні енергії \mathfrak{T} є “квазінеперервними”, тобто спектр гамільтоніана \hat{G} хоч і є дискретним в околі E , але відстані між його послідовними власними значеннями є інфінітезимальними в порівнянні з E та, більше того, з типовими значеннями ε .*

Досліди показують, що за цих умов ймовірність $p(\varepsilon)$ не зале-

жить від природи термостата.

Нехай $\mathcal{N}_G(E)$ – кількість, з урахуванням їх кратності, власних значень оператора \hat{G} , не більших ніж E , $\rho_G(E)$ – густина станів термостата в околі E :

$$d\mathcal{N}_G(E) = \mathcal{N}_G(E + dE) - \mathcal{N}_G(E) \simeq \rho_G(E)dE.$$

Уявімо, що в певний момент часу в минулому систему \mathfrak{S} , що перебувала в основному стані, тобто стані з найменшою енергією ε_0 , було приведено в контакт з термостатом \mathfrak{T} , що знаходився в стані з енергією $E - \varepsilon_0$. З моменту приведення \mathfrak{S} і \mathfrak{T} у контакт у складеній системі $\mathfrak{S} + \mathfrak{T}$ з енергією E почнуться, унаслідок слабкої взаємодії між \mathfrak{S} і \mathfrak{T} , квантові переходи з передачею енергії від \mathfrak{T} до \mathfrak{S} . Згідно з основним положенням квантової механіки кількість таких переходів за одиницю часу, що супроводжуються збудженням \mathfrak{S} у певний власний стан з енергією ε , пропорційна густині станів термостата в околі $E - \varepsilon$, з яких цей перехід можливий, тобто $\rho_G(E - \varepsilon)$. Остання пропорційна і кількості відповідних зворотних переходів за одиницю часу. Тому можна припустити, що з часом, коли складена система прийде в рівновагу, імовірність $p(\varepsilon)$ знайти \mathfrak{S} у стані з енергією ε також буде пропорційна $\rho_G(E - \varepsilon)$.

Приймаючи це твердження за аксіому, для власних станів $\varepsilon_\nu, \varepsilon_{\nu'} (\ll E)$ оператора енергії \hat{H} системи \mathfrak{S} знаходимо:

$$\begin{aligned} \frac{p(\varepsilon_\nu)}{p(\varepsilon_{\nu'})} &= \frac{\rho_G(E - \varepsilon_\nu)}{\rho_G(E - \varepsilon_{\nu'})} = \exp \left[\ln \frac{\rho_G(E - \varepsilon_\nu)}{\rho_G(E - \varepsilon_{\nu'})} \right] = \\ &= \exp \left[\ln \frac{\rho_G(E - \varepsilon_\nu)}{\rho_G(E)} - \ln \frac{\rho_G(E - \varepsilon_{\nu'})}{\rho_G(E)} \right] \simeq \exp [-\beta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'})], \end{aligned}$$

де

$$\beta = \frac{\rho'_G(E)}{\rho_G(E)} \equiv \frac{1}{k_B T}. \quad (4)$$

Бачимо, що маємо достатні підстави прийняти співвідношення (1)–(3) як базовий постулат.

Згідно з (4) параметр β є глобальною характеристикою стану термостата. Щоб з'ясувати її фізичний зміст, розглянемо два суттєво різні за своєю природою термостати.

2. Моделі термостатів

2.1. Система гармонічних осциляторів

Нехай термостат \mathfrak{T} являє собою систему N незалежних лінійних гармонічних осциляторів з частотами $\omega_1, \omega_2, \dots$. Оскільки спектр одновимірного осцилятора частотою ω складається з невідроджених власних значень

$$\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

\hbar – стала Планка, то спектр \mathfrak{T} описується (з точністю до несуттєвої сталої) формулою

$$E(n_1, \dots, n_j, \dots, n_N) = \hbar\omega_1 n_1 + \dots + \hbar\omega_N n_N, \quad n_j \in \mathbb{Z}_+. \quad (5)$$

Кількість власних значень $\mathcal{N}_G(E)$ гамільтоніана \hat{G} цього термостата, яка задовольняє нерівність $E(n_1, \dots, n_j, \dots, n_N) < E$, дорівнює кількості точок N -вимірного симплексу

$$\hbar\omega_1 x_1 + \dots + \hbar\omega_N x_N < E, \quad x_1 \leq 0, \dots, x_N \leq 0,$$

що мають цілочислові координати.

Помітимо, що об'єм V довільного обмеженого опуклого тіла Ω в N -вимірному просторі не перевищує мінімальної кількості V_Ω однакових N -вимірних кубів з ребрами одиничної довжини (і, отже, з одиничними об'ємами), якими можна повністю покрити

Ω (за умови, що кожне з $N2^{N-1}$ ребер цих кубів є паралельним до однієї з координатних осей), та не є меншим від $V_\Omega - S_\Omega$, де S_Ω – кількість одиничних кубів із вказаного мінімального покриття, які мають спільні точки з поверхнею Σ тіла Ω . При самоподібному збільшенні тіла Ω за рахунок збільшення всіх довжин у Λ разів його об'єм і, відповідно, число V_Ω зростають пропорційно Λ^N , тоді як площа S поверхні тіла і число S_Ω зростають пропорційно Λ^{N-1} . Тому при великих лінійних розмірах тіла число V_Ω з точністю до величин порядку площі S збігається з об'ємом V . Не втрачаючи загальності, можемо вважати, що хоча б одна з вершин одиничних кубів, які утворюють мінімальне покриття області Ω , є точкою з цілочисловими координатами. Тоді всі точки з цілочисловими координатами всередині Ω є вершинами кубів з мінімального покриття. Оскільки кожний куб має 2^N вершин, а кожна вершина, тобто кожна точка з цілочисловими координатами всередині Ω є одночасно вершиною 2^N кубів, бачимо, що кількість точок \mathcal{N}_Ω з цілочисловими координатами, що належать області Ω при її великих лінійних розмірах, з точністю до величин порядку S збігається з V_Ω , а тому

$$\mathcal{N}_\Omega = V + O(S).$$

Беручи далі до уваги, що об'єм N -вимірного одиничного симплексу

$$x_1 + \dots + x_N \leq 1, \quad x_j \geq 0,$$

дорівнює $1/N!$, із попереднього твердження знаходимо, що для системи незалежних квантових осциляторів кількість станів з енергіями, що не перевищують E , при $E \rightarrow \infty$ визначається виразом

$$\mathcal{N}_G(E) = \frac{E^N}{N! \prod_j^N \hbar \omega_j} + O(E^{N-1}). \quad (6)$$

Звідси при $E \rightarrow \infty$ випливає, що

$$\rho_G(E) = \frac{E^{N-1}}{(N-1)! \prod_j^N \hbar \omega_j} + O(E^{N-2}), \quad (7)$$

і у цьому випадку

$$\beta = \frac{N}{E}. \quad (8)$$

Бачимо, що величина β^{-1} збігається з енергією, яка в середньому припадає на один осцилятор.

2.2. Ідеальний газ

Як приклад іншої моделі термостата \mathfrak{T} , розглянемо ідеальний газ N безструктурних частинок з однаковими масами, поміщених у куб

$$\Omega = \{0 \leq x, y, z \leq L\}.$$

Якщо будь-які зовнішні поля відсутні, гамільтоніан \hat{h} окремої частинки (масою m) у координатному зображенні задається у вигляді диференціального оператора

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

на множині функцій із простору $\mathbb{L}^2(\Omega)$, що задовольняють крайові умови Борна – Кармана¹

¹Born, M., von Kármán, Th. Über Schwingungen in Raumgittern. *Physik. Zeits.* **13**, 297–309 (1912); Zur Theorie der spezifischen Wärme. *Ibid.* **14**, 15–19 (1913); Über die Verteilung der Eigenschwingungen von Punktgittern. *Ibid.* **14**, 65–71 (1913).

Варто зазначити, що модель, у якій частинки середовища заповнюють область у вигляді куба з ребром L , а значення відповідних багаточастинкових хвильових функцій у точках розташування частинок задовольняють умови Борна – Кармана, є дуже зручним наближенням для дослідження рівноважних об'ємних властивостей не лише ідеальних газів, але й реальних конденсованих середовищ, яке застосовне доти, доки лінійні розміри системи є настільки великими, що поверхневими ефектами можна знехтувати.

$$\psi|_{x=0} = \psi|_{x=L}, \quad \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{x=L},$$

та аналогічні умови для змінних y і z . Повну ортонормовану систему власних функцій \hat{h} можна вибрати у вигляді

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z),$$

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L} n_x, \frac{2\pi}{L} n_y, \frac{2\pi}{L} n_z \right),$$

де n_x, n_y, n_z пробігають множину цілих чисел \mathbb{Z} . Очевидно, що ці функції задовольняють рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad k = |\mathbf{k}|,$$

і крайові умови Борна – Кармана. Тому незалежні власні стани окремої частинки можна параметризувати за допомогою трійки $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ квантових чисел $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots$. Енергія стану частинки з квантовими числами n_x, n_y, n_z дорівнює

$$\frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Якщо \mathfrak{T} – ідеальний газ таких частинок, то його гамільтоніан \hat{G} дорівнює сумі їх операторів \hat{h}_j , $j = 1, 2, \dots, N$, а спектр \hat{G} описується формулою

$$E(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_{1x}^2 + n_{1y}^2 + n_{1z}^2 + \dots + n_{Nx}^2 + n_{Ny}^2 + n_{Nz}^2).$$

Відповідно, кількість $\mathcal{N}_G(E)$ власних станів \hat{G} з енергіями, що задовольняють нерівність $E(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N) < E$, дорівнює кількості точок з цілочисловими координатами всередині кулі

$$r_1^2 + \dots + r_{3N}^2 < \frac{mL^2}{2\pi^2 \hbar^2} E$$

у просторі \mathbb{R}_{3N} . Skorиставшись наведеними вище аргументами щодо кількості точок з цілочисловими координатами в області багатовимірного простору і взявши до уваги, що об'єм n -вимірної кулі радіусом R дорівнює

$$\frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)}R^n,$$

де $\Gamma(x)$ – гамма-функція Ейлера, для $\mathcal{N}_G(E)$ при $E \rightarrow \infty$ отримуємо

$$\mathcal{N}_G(E) \simeq \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} \left(\frac{mL^2}{2\pi^2\hbar^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2}.$$

Звідси

$$\beta = \frac{3N}{2E}.$$

Бачимо, що для моделі термостата як ідеального газу безструктурних частинок величина β^{-1} збігається з подвоєною енергією, яка припадає на один ступінь вільності частинки. Варто відзначити, що при однакових значеннях β в термостаті з осциляторів на один ступінь вільності припадає в середньому вдвічі більша енергія, ніж в термостаті із вказаного газу. Коли в якості термостата виступає будь-яка реальна фізична система, станам якої можна поставити в однозначну відповідність стани сукупності лінійних гармонічних осциляторів, тоді величини, які виступають у ролі зміщень для відповідних осциляторів, є насправді або колективними змінними, що лінійно залежать від координат усіх (умовно точкових) складових частинок термостата (як, наприклад, у випадку системи коливальних збуджень – фононних мод – конденсованого середовища, утвореного атомами чи молекулами), або лінійними перетвореннями польових функцій – компонент чи потенціалів поля (коли під термостатом можна розуміти фонове електромагнітне поле), або лінійними комбінаціями колективних змінних і польових функцій (для гібридних

збуджень). Узгоджений рух системи взаємодіючих матеріальних точок при їх власному колективному коливальному збудженні відрізняється від незалежного руху окремих точок. Тому при однакових значеннях параметра β для двох термостатів, один з яких є ідеальним газом, а другий – сукупністю лінійних гармонічних осциляторів, середні енергії, що припадають на частинку (або ступінь вільності) в першому випадку і на осцилятор (ступінь вільності) – у другому, не збігаються.

3. Статистичний оператор

У квантовій механіці вектор стану $|\psi\rangle$ системи повністю визначає статистичні характеристики спостережувальної a . Це означає, що якщо величині a відповідає оператор \hat{A} в гільбертовому просторі станів системи, то для довільної дійсної функції F , визначеної на дійсних числах, очікуване значення $\overline{F(a)}$ величини $F(a)$ дорівнює $\langle\psi| F(\hat{A}) |\psi\rangle$, а її дисперсія – $\langle\psi| (F(\hat{A}) - \overline{F(a)})^2 |\psi\rangle$.

Тепер розглянемо приклад “змішаної квантової системи”, утвореної шляхом статистичного комбінування двох різних чистих станів $|\varphi\rangle$ і $|\psi\rangle$ з імовірностями $1/2$. Способи приготування такої системи еквівалентні правилу реалізації в ній стану $|\varphi\rangle$ або $|\psi\rangle$ у відповідності до того, випадає герб чи решка симетричної монети, яку підкидає демон Максвелла.

Неважко показати, що для системи в такому змішаному стані статистичні властивості спостережувальної a є повністю визначеними. Однак не існує жодного вектора $|\theta\rangle$, який би визначав цю статистичну поведінку в тому розумінні, що математичне сподівання величини $F(a)$ дорівнювало б $\langle\theta| F(\hat{A}) |\theta\rangle$. Тим не менше, існує єдиний оператор $\hat{\rho}$, такий, що це математичне сподівання можна записати у вигляді $\text{Tr} (F(\hat{A})\hat{\rho})$.

Оператор $\hat{\rho}$ називається статистичним оператором змішаної системи. Прості обчислення показують, що для щойно наведеного прикладу

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \frac{1}{2} |\psi\rangle \langle\psi| + \frac{1}{2} |\varphi\rangle \langle\varphi|, \\ \overline{F(a)} &= \frac{1}{2} \langle\psi| F(\hat{A}) |\psi\rangle + \frac{1}{2} \langle\varphi| F(\hat{A}) |\varphi\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(F(\hat{A}) |\psi\rangle \langle\psi| \right) + \frac{1}{2} \text{Tr} \left(F(\hat{A}) |\varphi\rangle \langle\varphi| \right) = \text{Tr} \left(F(\hat{A}) \hat{\rho} \right).\end{aligned}$$

Найбільш загальний вираз для $\hat{\rho}$ має вигляд

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu} w_{\nu} |\nu\rangle \langle\nu|, \quad (9)$$

де $\{|\nu\rangle\}$ – ортонормована система векторів стану, w_{ν} – невід’ємні коефіцієнти, які в сумі дають одиницю. Він описує статистичну суміш чистих станів. Якщо задана система є замкненою, то її змішаний стан може розглядатися як стан окремої системи, яка має якусь передісторію приготування, як у наведеному прикладі. З другого боку, змішаний стан можна розглядати як такий, що описує ансамбль систем – величезну кількість однакових копій розглядуваної системи, що перебувають у різних чистих станах $|\nu\rangle$; частка останніх в ансамблі дається числом w_{ν} . Ансамбль описується чистим станом, якщо всі копії системи в ансамблі знаходяться в одному й тому самому стані.

Нехай \hat{A} – оператор спостережувальної величини системи. Припустимо, що в ансамблі (як множині багатьох копій розглядуваної системи) створено змішаний стан, якому відповідає статистичний оператор виду (9). Тоді середнє значення результатів вимірювання величини, якій відповідає оператор $F(\hat{A})$, можна обчислити за формулою, що узагальнює відповідну формулу для випадку чистих станів:

$$\langle F(\hat{A}) \rangle = \sum_{\nu} w_{\nu} \langle\nu| F(\hat{A}) |\nu\rangle.$$

Тепер розглянемо систему, що знаходиться в рівновазі з термостатом. Припустимо, що її гамільтоніан \hat{H} має лише дискретний спектр і що його власні значення ε_ν прямують до $+\infty$ настільки швидко, що для всіх $\alpha > 0$ оператор $\exp(-\alpha\hat{H})$ належить до класу операторів зі слідом. Ми бачили вище, що система в стані теплової рівноваги утворює змішаний ансамбль усіх власних станів $|\nu\rangle$ гамільтоніана \hat{H} з відповідними ймовірностями

$$w_\nu = \frac{e^{-\beta\varepsilon_\nu}}{\sum_{\nu'} e^{-\beta\varepsilon_{\nu'}}}.$$

Тому статистичний оператор для цього ансамблю

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\nu} e^{-\beta\varepsilon_\nu} |\nu\rangle \langle \nu| = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta\hat{H}}, \quad (10)$$

де $Z(\beta) = \text{Tr} \left(e^{-\beta\hat{H}} \right)$ – так звана статистична сума (указано явно лише її залежність від β).

Для будь-якої спостережувальної, якій відповідає оператор \hat{A} , і цього ансамблю маємо:

$$\langle F(\hat{A}) \rangle = \text{Tr} \left(F(\hat{A}) e^{-\beta\hat{H}} \right). \quad (11)$$

Статистичний оператор (10) також називають матрицею густини (Л. Ландау², Дж. фон Нейман³). Він є квантовомеханічним аналогом канонічного розподілу Гіббса.

²Landau, L. Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik. Z. Physik **45**, 430–441 (1927).

³von Neumann, J. Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse **1927**, 245–272 (1927).

4. Основні термодинамічні змінні та функції

4.1. Зовнішні параметри

Нехай \mathfrak{S}_1 та \mathfrak{S}_2 – дві незалежні системи з енергетичними рівнями відповідно ε_ν та ϵ_μ . Розглянемо систему, що складається з цих систем та термостата \mathfrak{T} . Припустимо, що \mathfrak{S}_1 та \mathfrak{S}_2 перебувають в інфінітезимальному контакті між собою та з \mathfrak{T} . Тоді енергетичні рівні об'єднаної системи $\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2$ дорівнюють $\varepsilon_\nu + \epsilon_\mu$, а ймовірність знайти її в стані з такою енергією визначається, згідно з наведеними вище міркуваннями, формулою

$$\begin{aligned} p_{\mathfrak{S}_1+\mathfrak{S}_2}(\varepsilon_\nu + \epsilon_\mu) &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_\nu+\epsilon_\mu)}}{\sum_{\nu,\mu} e^{-\beta(\varepsilon_\nu+\epsilon_\mu)}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_\nu}}{\sum_{\nu} e^{-\beta\varepsilon_\nu}} \cdot \frac{e^{-\beta\epsilon_\mu}}{\sum_{\mu} e^{-\beta\epsilon_\mu}} = \\ &= p_{\mathfrak{S}_1}(\varepsilon_\nu)p_{\mathfrak{S}_2}(\epsilon_\mu). \end{aligned} \quad (12)$$

Звідси випливає, що двом системам, які перебувають в інфінітезимальному контакті між собою, у стані теплової рівноваги мають відповідати однакові значення параметра β . Аналогічну властивість має температура T . Тому надалі, за означенням, зовнішній параметр

$$T = \frac{1}{k_B\beta}$$

називатимемо температурою. Кажемо, що цей параметр зовнішній, оскільки він залежить лише від стану термостата.

Властивості системи в стані рівноваги також залежать від області простору, у яку її поміщено. Найпростішою характеристикою області, зайнятої системою, є її об'єм (міра) V .

Якщо систему поміщено в зовнішні поля, їх інтенсивності теж виступають як (більш спеціальні) зовнішні параметри.

4.2. Вільна енергія

Уведених імовірностей $p(\varepsilon)$ достатньо для докладного опису властивостей рівноважної системи. Однак вони містять надлишкову інформацію та не є зручними для досліджень параметрів реальних макроскопічних систем. На практиці часто досить знати статистичну суму

$$Z(\beta, V, \dots) = \sum_{\nu} e^{-\beta\varepsilon_{\nu}(V, \dots)}, \quad (13)$$

або деякі інші функції, що однозначно визначаються через Z .

Зауважимо, що статистична сума системи, що складається з кількох (майже) незалежних підсистем $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \dots, \mathfrak{S}_s$, з об'ємами V_j і загальним об'ємом $V = \sum_{j=1}^s V_j$, є мультиплікативною, тобто

$$Z_{\mathfrak{S}_1+\mathfrak{S}_2+\dots+\mathfrak{S}_s}(\beta, V, \dots) = \prod_{j=1}^s Z_{\mathfrak{S}_j}(\beta, V_j, \dots).$$

Проте при аналізі складених систем більш звичними та зручними для використання є адитивні функції. Найпростішою функцією такого типу видається $\ln Z_{\mathfrak{S}_1+\mathfrak{S}_2+\dots+\mathfrak{S}_s}(\beta, V, \dots)$, але для безпосереднього застосування до термодинаміки замість $\ln Z(\beta, V, \dots)$ вводиться функція

$$F(T, V, \dots) = -k_B T \ln Z(\beta, V, \dots), \quad (14)$$

яка називається вільною енергією Гельмгольца або просто вільною енергією. Перші частинні похідні цієї функції, узяті з від'ємним знаком,

$$S(T, V, \dots) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P(T, V, \dots) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (15)$$

називаються відповідно ентропією і тиском.

4.3. Ентропія

Оскільки

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(\beta, V, \dots) &= \frac{1}{k_B T^2 Z(\beta, V, \dots)} \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu}(V, \dots) e^{-\beta \varepsilon_{\nu}(V, \dots)} = \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu}(V, \dots) p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)) \end{aligned}$$

та

$$\sum_{\nu} p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)) = 1,$$

то за допомогою (14) та (15) можемо записати:

$$\begin{aligned} S(T, V, \dots) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \\ &= k_B \ln Z(\beta, V, \dots) - k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(\beta, V, \dots) = \\ &= k_B \sum_{\nu} [\ln Z(\beta, V, \dots) + \beta \varepsilon_{\nu}(V, \dots)] p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)), \quad (16) \end{aligned}$$

або

$$S(T, V, \dots) = -k_B \sum_{\nu} \ln p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)) p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)). \quad (17)$$

Останній вираз може бути використаний і використовується як незалежне означення ентропії, яке має зміст і для нерівноважних систем, коли ймовірності розподілу системи $p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots))$ за її квантовими станами змінюються з часом.

Припустимо, що в деякий момент часу в минулому було “ввімкнено” збурення, задане оператором $\hat{\mathcal{E}}$, яке вивело систему із стану рівноваги, і що збурена система ще не досягла стану рівноваги. Для подальшого необоротного процесу переходу системи в

новий стан рівноваги ці зміни визначаються основним кінетичним рівнянням (В. Паулі⁴)

$$\frac{dp_\nu}{dt} = \sum_{\mu} (w_{\nu\mu}p_\mu - w_{\mu\nu}p_\nu), \quad (18)$$

де $w_{\nu\mu}$ – імовірність переходу за одиницю часу із стану $|\mu\rangle$ в стан $|\nu\rangle$, спричиненого збуренням $\hat{\mathcal{E}}$. Покажемо, що у вказаному процесі переходу ентропія, означена формулою (17), також змінюється з часом.

Справді, із (17) маємо:

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{\nu} \frac{dp_\nu}{dt} (1 + \ln p_\nu) = -k_B \sum_{\nu} \frac{dp_\nu}{dt} \ln p_\nu,$$

де ми врахували, що

$$\sum_{\nu} \frac{dp_\nu}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{\nu} p_\nu = 0.$$

Беручи до уваги (18), за умови, що $w_{\nu\mu} = w_{\mu\nu}$, далі дістаємо:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_{\nu,\mu} w_{\nu\mu} (p_\mu - p_\nu) \ln p_\nu = \\ &= -\frac{k_B}{2} \sum_{\nu,\mu} w_{\nu\mu} (p_\mu - p_\nu) (\ln p_\nu - \ln p_\mu). \end{aligned}$$

Оскільки для $x, y > 0$ виконується нерівність $(x-y)(\ln y - \ln x) \leq 0$, робимо висновок, що

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

– закон зростання ентропії.

⁴Pauli, W. Über das H -Theorem vom Anwachsen der Entropie vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik, in *Probleme der modernen Physik: Arnold Sommerfeld zum 60. Geburtstag gewidmet von seinen Schülern*, Hirzel, Leipzig (1928), S. 30–45.

Рівність $w_{\nu\mu} = w_{\mu\nu}$, якою ми щойно скористалися, справджується принаймні для відносно малих збурень. Справді, згідно із “золотим правилом” Фермі⁵

$$w_{\nu\mu} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \nu | \hat{\mathcal{E}} | \mu \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_\mu) = w_{\mu\nu}. \quad (19)$$

4.4. Ентропія та інформація

Квантовий стан системи, що перебуває в контакті з термостатом, є невизначеним – можна лише говорити про ймовірність p_ν знайти при вимірюванні систему у стані $|\nu\rangle$, що був би її власним станом, якби взаємодії з термостатом не було. Деякою мірою невизначеності стану системи при її рівновазі з термостатом, чи поступовому переході до рівноваги з термостатом, є ентропія (див. (17))

$$S = -k_B \sum_{\nu} p_\nu \ln p_\nu.$$

Наприклад, коли з якихось причин система утримується в певному стані $|\mu\rangle$, тоді $p_\nu = \delta_{\nu\mu}$ і

$$S = -k_B p_\mu \ln p_\mu = -k_B \cdot 1 \cdot \ln 1 = 0.$$

Якщо ж система в рівновазі з термостатом неодмінно перебуває в одному з $N < \infty$ власних станів з енергіями, що (майже) збігаються, то збігаються і ймовірності p_ν , при цьому $p_\nu = 1/N$ і

$$S = -k_B \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k_B \ln N.$$

⁵Фактично це правило встановив П. А. М. Дірак, але золотим його назвав саме Е. Фермі (“Golden Rule No. 2”), чим підкреслив його універсальність, зокрема, в теорії випромінювання та теорії β -розпаду. Див.: Dirac, P. A. M. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. Proc. R. Soc. Lond. A **114**, 243–265 (1927); Fermi, E. *Nuclear Physics*, University of Chicago Press, Chicago (1950), p. 142.

Зауважимо, що $k_B \ln N$ є максимальним значенням ентропії для системи, що може знаходитися в $N < \infty$ станах, і воно досягається тоді й лише тоді, коли всі N станів рівноймовірні. Справді, екстремум функції (17) за додаткової умови $\sum_\nu p_\nu = 1$ реалізується при значеннях ймовірностей p_ν , що задовольняють систему рівнянь

$$\frac{\partial}{\partial p_\nu} \left[S - \lambda \sum_\sigma p_\sigma \right] = -k_B (\ln p_\nu + 1) - \lambda = 0, \quad (20)$$

де λ – невизначений множник Лагранжа. Із рівнянь (20) випливає, що ці p_ν є рівними, а з указаної умови – що $p_\nu = 1/N$. Цей екстремум є максимумом ентропії, оскільки для знайдених p_ν матриця

$$\frac{\partial^2}{\partial p_\mu \partial p_\nu} \left[S - \lambda \sum_\sigma p_\sigma \right] = -\frac{k_B}{p_\nu} \delta_{\mu\nu} = -N k_B \delta_{\mu\nu}$$

є від'ємно визначеною.

Розглянемо систему, що є сукупністю елементів α , кожний з яких може перебувати у двох різних станах $s_\alpha = 0, 1$ з ймовірностями $p_{\alpha s_\alpha}$, $p_{\alpha 0} + p_{\alpha 1} = 1$. Будемо вважати, що елементи α безпосередньо не взаємодіють. Тоді в рівновазі внесок кожного α в ентропію системи S становить

$$-k_B \sum_{s_\alpha=0}^1 p_{\alpha s_\alpha} \ln p_{\alpha s_\alpha},$$

а тому

$$S = -k_B \sum_{\alpha, s_\alpha} p_{\alpha s_\alpha} \ln p_{\alpha s_\alpha}. \quad (21)$$

Указану систему можна розглядати як модель носія інформації комп'ютерного пристрою, а її складові елементи – як біти, тобто базові елементи пристрою. Мінімальна кількість бітів H ,

яка потрібна, щоб описати N можливих станів носія, дається виразом

$$2^H = N,$$

де H , за означенням, називається ентропією Шеннона⁶ або інформаційною ентропією. Коли стани всіх H елементів носія, які є фізичними реалізаціями бітів, рівноймовірні, тоді й N станів носія інформації мають однакові ймовірності $p = 1/N$, а тому

$$H = \log_2 N = -\log_2 p.$$

Нехай заздалегідь відомо, що носій знаходиться в станах, у яких m будь-яких бітів обов'язково перебувають у стані "1", а решта $H - m$ бітів – у стані "0". Ця попередня інформація веде, звичайно, до зменшення ентропії Шеннона. Справді, можлива кількість N' станів носія при вказаному обмеженні дорівнює біномному коефіцієнту

$$N' = C_H^m = \frac{H!}{m!(H-m)!}.$$

За умов $m \gg 1$, $(H - m) \gg 1$ відповідна ентропія Шеннона

$$H' = \log_2 N' \simeq -H [p \log_2 p + (1 - p) \log_2(1 - p)],$$

де $p = m/H$ – імовірність знайти біт у стані "1", $(1 - p)$ – у стані "0".

У загальному випадку, коли біт α може з імовірністю $p_{\alpha s_\alpha}$ знаходитися в стані s_α , ентропія Шеннона

$$H = - \sum_{\alpha, s_\alpha} p_{\alpha s_\alpha} \log_2 p_{\alpha s_\alpha}. \quad (22)$$

Порівнюючи (21) і (22), бачимо, що

$$S = k_B H \ln 2. \quad (23)$$

⁶Shannon, C. E. A mathematical theory of communication. The Bell System Technical Journal **27**, 379–423 (1948).

Уявімо тепер, що внаслідок обчислень ентропія Шеннона носія інформації зменшується на один біт: $\Delta H = -1$. Згідно з (23) це веде до зменшення ентропії носія на величину $\Delta S = -k_B \ln 2$. Розглянемо далі складену систему, що включає носій інформації, усі інші частини комп'ютерного пристрою та частину навколишнього середовища, яка їх оточує. Відповідно, розіб'ємо ентропію складеної системи S_{sys} на ентропію носія інформації S та ентропію решти її частин S' . Згідно з другим законом термодинаміки будь-які фізичні процеси в замкненій системі не зменшують її ентропію (див. попередній параграф), тобто

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S + \Delta S' \geq 0.$$

Тому зменшення ентропії носія інформації S на величину $k_B \ln 2$ повинно бути збалансоване зростанням ентропії S' на величину $\geq k_B \ln 2$. Це зростання, згідно з термодинамікою, виникає внаслідок виділення з носія інформації кількості тепла

$$\Delta Q = T \Delta S' \geq k_B T \ln 2.$$

Звичайно, ΔQ надходить із джерела енергопостачання комп'ютера.

Таким чином, мінімальна енергія, потрібна для генерації одного біта інформації, становить

$$E_{\text{min}} = k_B T \ln 2 = 0.018 \text{ eV} \quad (\text{при } T = 300 \text{ K}). \quad (24)$$

Цей результат відомий як обмеження Шеннона – фон Неймана – Ландауера (SNL limit⁷).

Припустимо, що на плоскому чипі розміром $1 \text{ см} \times 1 \text{ см}$ містяться 10^{12} фізичних бітів (реально досяжне на сьогодні максимальне число нанотранзисторів на одиницю площі чипа), кожний з яких перезаписується в середньому один раз за одну секунду. Тоді для

⁷Landauer, R. Irreversibility and heat generation in the computing process. IBM Journal of Research and Development **44**, 183–191 (1961).

обчислювального пристрою з тактовою частотою 3 ГГц⁸ нижня границя потужності тепловиділення такого чипа внаслідок лише SNL-обмеження становитиме 8.6 Вт. Оскільки чип розігрівається нерівномірно, то вже при гранично низькому тепловиділенні виникають серйозні проблеми з відведенням тепла від його центра, які обмежують можливість подальшого збільшення ступеня інтеграції фізичних бітів на поверхні чипа на основі традиційних кремнієвих технологій.

4.5. Середня енергія і тиск

За допомогою (16) ентропію можна також подати у вигляді

$$S = \frac{1}{T}(U - F),$$

де

$$U = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)) = \sum_{\nu} \langle \nu | \hat{H} | \nu \rangle p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)) \quad (25)$$

є, згідно із загальним означенням (3), середньою енергією системи в стані рівноваги. Зауважимо, з огляду на (1) та (13)–(15), що

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, \dots) = \frac{k_{\text{B}} T^2}{Z(\beta, V, \dots)} \frac{\partial Z(T, V, \dots)}{\partial T},$$

тобто

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

⁸Ця величина дорівнює оберненому часу, за який світло долає у вакуумі відстань в 10 см. При оцінках треба враховувати, що за один обчислювальний такт, протягом якого змінюється стан бітів і завершуються перехідні процеси, електричний сигнал долає відстань, що в кілька разів перевищує відстань від генератора сигналу в центрі чипа до найвіддаленішого транзистора.

Похідна

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

називається теплоємністю системи при сталому об'ємі.

Користуючись означенням тиску, можемо записати:

$$P(T, V, \dots) = - \sum_{\nu} \frac{\partial \varepsilon_{\nu}(V, \dots)}{\partial V} p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)).$$

Розглянемо інфінітезимальне масштабне перетворення області об'ємом V , у яку початково було поміщено систему, у подібну область об'ємом $V' = (1 + \delta)V$. Нехай \hat{H}_{δ} , $\varepsilon_{\nu_{\delta}}$ та $|\nu_{\delta}\rangle$ – гамільтоніан, його власні значення та відповідні власні вектори нової системи. Припустимо, що принаймні для достатньо малих δ всі ці величини залежать від δ аналітично. Оскільки

$$\varepsilon_{\nu_{\delta}}(V', \dots) = \langle \nu_{\delta} | \hat{H}_{\delta} | \nu_{\delta} \rangle,$$

то

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_{\nu}(V, \dots)}{\partial V} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \langle \nu_{\delta} | \hat{H}_{\delta} | \nu_{\delta} \rangle \right)_{\delta=0} = \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \langle \nu_{\delta} | \right)_{\delta=0} \hat{H} | \nu \rangle + \frac{1}{V} \langle \nu | \hat{H} \left(\frac{\partial}{\partial \delta} | \nu_{\delta} \rangle \right)_{\delta=0} + \\ &+ \frac{1}{V} \langle \nu | \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \hat{H}_{\delta} \right)_{\delta=0} | \nu \rangle = \varepsilon_{\nu}(V, \dots) \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \langle \nu_{\delta} | \nu_{\delta} \rangle \right)_{\delta=0} + \\ &+ \frac{1}{V} \langle \nu | \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \hat{H}_{\delta} \right)_{\delta=0} | \nu \rangle = \left\langle \nu \left| \frac{\partial}{\partial V} \hat{H} \right| \nu \right\rangle. \end{aligned}$$

Звідси випливає, що

$$P(T, V, \dots) = - \sum_{\nu} \left\langle \nu \left| \frac{\partial}{\partial V} \hat{H}(V) \right| \nu \right\rangle p(\varepsilon_{\nu}(V, \dots)).$$

Отже, можемо розглядати величину $-\frac{\partial}{\partial V} \hat{H}(V)$ як оператор тиску.

5. Ідеальний бозе-газ

Розглянемо газ N тотожних невзаємодіючих частинок. Його гамільтоніан має вигляд

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{h}(j), \quad (26)$$

де $\hat{h}(j)$ – одночастинкові гамільтоніани, які однакові для всіх частинок. Наприклад, для частинок усередині просторового куба з ребром L у якості одночастинкового гамільтоніана можна взяти диференціальний оператор

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \quad (27)$$

визначений на множині функцій, що на поверхні куба задовольняють крайові умови Борна – Кармана. У будь-якому разі вважатимемо, що повні системи нормованих власних векторів $|f\rangle$ і відповідних власних значень ε_f одночастинкового гамільтоніана \hat{h} , $\hat{h}|f\rangle = \varepsilon_f|f\rangle$, відомі.

Власні стани N -частинкового гамільтоніана (26) визначаються однозначно, якщо задати числа заповнення $\{n_f\}$, які показують, скільки частинок знаходиться в кожному одночастинковому стані f . Тоді енергія N -частинкового стану

$$E(\{n_f\}) = \sum_f n_f \varepsilon_f,$$

а числа n_f мають задовольняти умову

$$N = \sum_f n_f. \quad (28)$$

Для ідеальних квантових газів дозволені значення чисел заповнення можуть дорівнювати або $n_f = 0, 1, 2, \dots, n, \dots$ (бозе-гази), або $n_f = 0, 1$ (фермі-гази).

Розглянемо спершу бозе-гази. Якщо кількість частинок газу не фіксована, то числа n_f є фактично незалежними і умова (28) опускається. Тоді статистичну суму газу можна обчислити відразу:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{\{n_f\}} \exp \left(-\beta \sum_f n_f \varepsilon_f \right) = \sum_{\{n_f\}} \prod_f e^{-\beta n_f \varepsilon_f} = \\ &= \prod_f \sum_{n_f=0}^{\infty} (e^{-\beta \varepsilon_f})^{n_f} = \prod_f \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_f}}. \end{aligned} \quad (29)^9$$

Для середніх значень чисел заповнення у цьому випадку маємо:

$$\begin{aligned} \langle n_f \rangle &= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\{n_f\}} n_f \exp \left(-\beta \sum_{f'} n_{f'} \varepsilon_{f'} \right) = \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{\partial}{\beta \partial \varepsilon_f} \right) Z(\beta) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_f}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_f}} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_f} - 1}. \end{aligned} \quad (30)$$

Подальше обчислення термодинамічних функцій бозе-газу з нефіксованою кількістю частинок зводиться до елементарних операцій.

Зауважимо, що якщо мінімальна одночастинкова енергія $\varepsilon_0 = 0$, то на рівень ε_0 може осісти довільна кількість частинок, ніяк при цьому не змінюючи розподіл (30) для частинок з $\varepsilon_f \neq 0$.

Обмеження (28) робить обчислення статистичної суми досить складним. Однак для випадку низьких температур весь аналіз фактично зводиться до попереднього. Справді, з огляду на (30) спробуємо сильну умову (28) замінити слабкою умовою

⁹Нагадаємо, що необхідною і достатньою умовою абсолютної збіжності нескінченного добутку $\prod_f (1 + c_f)$ (або $\prod_f (1 + c_f)^{-1}$) є абсолютна збіжність нескінченного ряду $\sum_f c_f$ (див., наприклад, [12], с. 434).

$$\sum_f \langle n_f \rangle = \sum_f \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_f} - 1} = N. \quad (31)$$

Оскільки сума в (31) є монотонно зростаючою функцією параметра β , то рівність (31) може справджуватися лише в одній точці β_c . Відповідну температуру T_c називатимемо критичною, $\beta_c = (k_B T_c)^{-1}$. Нижче критичної температури, тобто при $\beta > \beta_c$, замість (31) маємо нерівність

$$\sum_f \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_f} - 1} < N.$$

Цю неузгодженість можна усунути, якщо (макроскопічну) частку всіх частинок, що включає

$$N_0 = N - \sum_f \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_f} - 1}$$

частинок, помістити на рівень ε_0 .

У випадку $T > T_c$ замість безпосереднього обчислення статистичної суми $Z_N(\beta)$ з урахуванням умови (28) спершу обчислимо, дотримуючись методу Дарвіна – Фаулера¹⁰, твірну функцію

$$Z(\beta, w) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta) w^N, \quad (32)$$

що зробити значно легше. Справді,

$$Z(\beta, w) = \sum_{N=0}^{\infty} w^N \sum_{\substack{\{n_f\} \\ \sum_f n_f = N}} \exp \left(-\beta \sum_f n_f \varepsilon_f \right) =$$

¹⁰Darwin, C. G., and Fowler, R. H. XLIV. On the partition of energy. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **44**, 450–479 (1922); LXXI. On the partition of energy. – Part II. Statistical principles and thermodynamics. Ibid. **44**, 823–842 (1922).

$$\begin{aligned}
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_f\} \\ \sum_f n_f = N}} \prod_f w^{n_f} e^{-\beta n_f \varepsilon_f} = \sum_{\{n_f\}} \prod_f w^{n_f} e^{-\beta n_f \varepsilon_f} = \\
&= \prod_f \sum_{\{n_f\}} (w e^{-\beta \varepsilon_f})^{n_f} = \prod_f \frac{1}{1 - w e^{-\beta \varepsilon_f}}. \quad (33)
\end{aligned}$$

Якщо $\varepsilon_0 = 0$ і решта $\varepsilon_f > 0$, то внаслідок передбачуваної збіжності ряду

$$\sum_f e^{-\beta \varepsilon_f}$$

нескінченний добуток у (33) є абсолютно збіжним у диску $|w| < 1$ (див. виноску до формули (29)). Тому $Z(\beta, w)$ є голоморфною (тобто однозначною аналітичною) функцією в цьому диску. З огляду на цей факт із (32) і (33) випливає, що для будь-якого $r < 1$

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|w|=r} \frac{Z(\beta, w) dw}{w^N w} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|w|=r} e^{N\Phi(\beta, w)} \frac{dw}{w}, \quad (34)$$

де $\Phi(\beta, w)$ – неперервна вітка логарифма функції $Z(\beta, w)/w^N$,

$$\Phi(\beta, w) = \frac{1}{N} \sum_f \ln \left(\frac{1}{1 - w e^{-\beta \varepsilon_f}} \right) - \ln w, \quad -\pi < \arg w \leq \pi, \quad (35)$$

уявна частина якої на інтервалі $(0, 1)$ дійсної осі дорівнює нулю.

Зауважимо, що при $0 < r < 1$ функція $Z(\beta, r)/r^N$ набуває, як сума ряду з додатними коефіцієнтами, додатних значень, при цьому

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Z(\beta, r)}{r^N} = \lim_{r \rightarrow 1} \frac{Z(\beta, r)}{r^N} = +\infty.$$

Тому в інтервалі $(0, 1)$ дійсної осі існує принаймні одна точка r_0 мінімуму функції $Z(\beta, r)/r^N$. Ця точка буде також точкою

мінімуму функції $\Phi(\beta, r)$. Відповідно,

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \Phi(\beta, r) \right]_{r=r_0} = \left[\frac{\partial}{\partial r} \operatorname{Re} \Phi(\beta, w) \right]_{w=r_0} = 0, \quad r = |w|. \quad (36)$$

З другого боку, оскільки $Z(\beta, w)/w^N$ визначається як сума ряду з додатними коефіцієнтами, то на колі $w = re^{i\theta}$, $-\pi < \theta \leq \leq \pi$, $0 < r < 1$, унаслідок (32) справджується оцінка

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{w^N} Z(\beta, w) \right| &= \frac{1}{r^N} \left| \sum_{N'=0}^{\infty} Z_{N'}(\beta) (re^{i\theta})^{N'} \right| \leq \\ &\leq \frac{1}{r^N} \sum_{N'=0}^{\infty} Z_{N'}(\beta) r^{N'} = \frac{1}{r^N} Z(\beta, r), \end{aligned}$$

з якої випливає, що

$$\begin{aligned} \max_{-\pi < \theta \leq \pi} \left| (r_0 e^{i\theta})^{-N} Z(\beta, r_0 e^{i\theta}) \right| &= r_0^{-N} Z(\beta, r_0), \\ \max_{-\pi < \theta \leq \pi} \operatorname{Re} \Phi(\beta, r_0 e^{i\theta}) &= \Phi(\beta, r_0). \end{aligned}$$

Звідси робимо висновок, що

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{Re} \Phi(\beta, r_0 e^{i\theta}) = 0. \quad (37)$$

Але оскільки $\Phi(\beta, w)$ – голоморфна в околі точки r_0 , то з умови Коші – Рімана

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{Re} \Phi(\beta, re^{i\theta}) = -r \frac{\partial}{\partial r} \operatorname{Im} \Phi(\beta, re^{i\theta})$$

дістаємо

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} \operatorname{Im} \Phi(\beta, re^{i\theta}) \right]_{r=r_0} = 0. \quad (38)$$

При фіксованому значенні β з (37) і (38) випливає, що точка r_0 є дійсним нулем похідної $\Phi'(\beta, w)$. Тому, з огляду на (35), r_0

є додатним коренем рівняння

$$\Phi'(\beta, r_0) = \frac{1}{N} \sum_f \frac{e^{-\beta \varepsilon_f}}{1 - r_0 e^{-\beta \varepsilon_f}} - \frac{1}{r_0} = 0. \quad (39)$$

Також маємо

$$\Phi''(\beta, r_0) = \frac{1}{N} \sum_f \frac{e^{-2\beta \varepsilon_f}}{(1 - r_0 e^{-\beta \varepsilon_f})^2} + \frac{1}{r_0^2} > 0. \quad (40)$$

Це, зокрема, означає, що нуль похідної $\Phi'(\beta, w)$ у точці r_0 простий.

З огляду на встановлені факти, припускаючи, що $N \rightarrow \infty$ і при цьому $\Phi(\beta, w)$ стає незалежною від N , для обчислення асимптотичного значення інтеграла (34) можна скористатися методом перевалу. Згідно з цим методом асимптотичне значення при $\lambda \rightarrow +\infty$ (λ – додатний параметр) інтеграла

$$I(\lambda) = \int_C g(z) e^{\lambda f(z)} dz,$$

де C – крива у комплексній площині, при виконанні умов

- функції $f(z)$ і $g(z)$ – голоморфні в околі C ;
- на C існує проста точка перевалу z_0 , тобто точка, що задовольняє умови $f'(z_0) = 0$, $f''(z_0) \neq 0$;
- $\operatorname{Re} f(z_0) = \sup_{z \in C} \operatorname{Re} f(z)$;
- $g(z_0) \neq 0$;

дається виразом

$$I(\lambda) = \pm i e^{i\vartheta} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda |f''(z_0)|}} e^{\lambda f(z_0)} g(z_0) [1 + o(1)], \quad (41)$$

$$\vartheta = -\frac{\arg f''(z_0)}{2}.$$

Застосувавши (41) до інтеграла (34), беручи до уваги, що величина $Z_N(\beta)$, яка дається цим інтегралом, додатна, знаходимо

$$Z_N(\beta) \underset{N \rightarrow \infty}{=} \sqrt{\frac{1}{2\pi N \Phi''(\beta, r_0)}} e^{N\Phi(\beta, r_0)} \frac{1}{r_0} [1 + o(1)], \quad (42)$$

де r_0 – розв'язок рівняння (39) в інтервалі $(0, 1)$.

Із (42) для вільної енергії ідеального бозе-газу дістаємо:

$$F = k_B T \sum_f \ln(1 - r_0 e^{-\beta \varepsilon_f}) + N k_B T \ln r_0 + O(\ln N). \quad (43)$$

Щоб знайти середні числа заповнення $\langle n_f \rangle$ в N -частинковому бозе-газі, треба при дотриманні умови (28) обчислити суму

$$\nu_N(f) = \sum_{\{n_f\}} n_f \exp\left(-\beta \sum_{f'} n_{f'} \varepsilon_{f'}\right).$$

Для цього, як у випадку із $Z_N(\beta)$, можемо ввести твірну функцію

$$\nu(f, w) = \sum_{N=0}^{\infty} \nu_N(f) w^N$$

і при $N \rightarrow \infty$ скористатися методом перевалу. Ураховуючи (30) і (33), дістаємо

$$\nu(f, w) = \frac{w e^{-\beta \varepsilon_f}}{1 - w e^{-\beta \varepsilon_f}} Z(\beta, w). \quad (44)$$

Тому із структури асимптотичного виразу (41) відразу можна помітити, що

$$\langle n_f \rangle = \frac{\nu_N(f)}{Z_N(\beta)} = \frac{r_0 e^{-\beta \varepsilon_f}}{1 - r_0 e^{-\beta \varepsilon_f}}, \quad (45)$$

де r_0 – те саме, що і в (42). Поклавши $r_0 = e^{\beta \mu}$, $\mu < 0$, будемо далі записувати $\langle n_f \rangle$ у вигляді

$$\langle n_f \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_f - \mu)} - 1}, \quad (46)$$

а рівняння (39) – в еквівалентній формі

$$\frac{1}{N} \sum_f \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_f - \mu)} - 1} = 1. \quad (47)$$

Зауважимо, що рівняння (47) для відшукування параметра μ зводиться при $T \geq T_c$ до слабкої умови

$$\sum_f \langle n_f \rangle = N.$$

Уведений формально параметр μ називається хімічним потенціалом. Згідно із (43) вільна енергія і хімічний потенціал ідеального бозе-газу при $T > T_c$ пов'язані співвідношенням

$$F = k_B T \sum_f \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right) + N\mu + O(\ln N). \quad (48)$$

Звідси, уважаючи формально, що при $N \gg 1$ кількість частинок газу N є неперервним параметром, та враховуючи (47), знаходимо:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left[- \sum_f \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_f - \mu)} - 1} + N \right] \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} + \mu = \mu. \quad (49)$$

Отже, хімічний потенціал ідеального бозе-газу, що має фіксовані T і V , збігається з приростом його вільної енергії при збільшенні кількості частинок на одиницю.

Зазначимо, що при $T < T_c$, як було показано раніше, кількість частинок ідеального бозе-газу, що знаходяться в одночастинкових станах з енергіями $\varepsilon_f > \varepsilon_0$, уже не залежить від N . Тому тепер збільшення N на одиницю веде до збільшення на одиницю кількості частинок в основному одночастинковому стані з

енергією ε_0 . Бачимо, що при $T < T_c$ хімічний потенціал ідеального бозе-газу $\mu = \varepsilon_0 = 0$.

Нехай частинки газу мають нульовий спін. Беручи в якості одночастинкового гамільтоніан (27) і пам'ятаючи, що в цьому випадку

$$f \rightarrow \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad \varepsilon_f \rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

умову (47) після переходу до термодинамічної границі

$$N \rightarrow \infty, \quad L \rightarrow \infty, \quad \text{але} \quad \frac{N}{L^3} \rightarrow n = \text{const},$$

можемо записати наступним чином:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E_3} \frac{dk_x dk_y dk_z}{\exp \left[\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] - 1} = \\ & = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{-\beta\mu} e^{x^2} - 1} = n. \end{aligned} \quad (50)$$

Оскільки для довільного значення $e^{-\beta\mu} > 1$ справджується нерівність

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{-\beta\mu} e^{x^2} - 1} < \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{\pi^{1/2}}{4} \cdot 2.612\dots,$$

то рівняння (50) має розв'язок в інтервалі $e^{-\beta\mu} \in [1, +\infty)$ лише при

$$T \geq T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{n}{2.612} \right)^{3/2},$$

де T_c – критична температура бозе-ейнштейнівської конденсації. Вона визначається з умови

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2mk_B T_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} = n.$$

Нижче цієї температури макроскопічна частина $1 - (T/T_c)^{3/2}$ від усіх частинок газу знаходиться в одночастинковому стані з найменшою (у наведеному прикладі – нульовою) енергією, тобто, як кажуть, у бозе-ейнштейнівському конденсаті.

Явище утворення макроскопічного бозе-ейнштейнівського конденсату нижче певної критичної температури притаманне ідеальним бозе-газам з різною природою частинок або квазічастинок – розрідженим газам з атомів, ядра яких містять парне число нейтронів, газам екситонних збуджень у твердих тілах, фотонам у порожнинах тощо. Хоча його існування передбачалося дуже давно (С. Бозе¹¹, А. Ейнштейн¹²), унаслідок дуже низьких критичних температур перший атомарний бозе-ейнштейнівський конденсат було отримано лише в 1995 р., коли вдалося охолодити газ з приблизно 2000 атомів рубідію-87 (Е. Корнелл, К. Віман та інші¹³) до температури $\sim 1.7 \cdot 10^{-7}$ К. Незалежний результат для газу з приблизно в 100 разів більшою кількістю атомів натрію-23 було отримано на чотири місяці пізніше (В. Кеттерле та інші¹⁴). На сьогодні вже впевнено вдається спостерігати аналоги бозе-ейнштейнівських конденсатів у найрізноманітніших бозе-системах, включаючи газ фотонів в оптичних резонаторах¹⁵.

¹¹Bose. Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. Z. Physik **26**, 178–181 (1924).

¹²Einstein, A. Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung. Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, **I**, 3–14 (1925).

¹³Anderson, M. H., Ensher, J. R., Matthews, M. R., Wieman, C. E., and Cornell, E. A. Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. Science, **269**, 198–201 (1995).

¹⁴Davis, K. B., Mewes, M.-O., Andrews, M. R., van Druten, N. J., Durfee, D. S., Kurn, D. M., and Ketterle, W. Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms. Phys. Rev. Lett. **75**, 3969–3973 (1995).

¹⁵Klaers, J., Schmitt, J., Vewinger, F., and Weitz, M. Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity. Nature **468**, 545–548 (2010).

6. Ідеальний фермі-газ

Випадок фермі-газу аналізуємо в той самий спосіб, що й випадок бозе-газу. Ключова відмінність між двома газами полягає в значеннях чисел заповнення $\{n_f\}$, які тепер дорівнюють лише 0, 1. Твірна функція набирає вигляду

$$Z(\beta, w) = \prod_f (1 + we^{-\beta\varepsilon_f}),$$

а бажану статистичну суму знаходимо з виразів

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|w|=r<1} e^{N\Phi(\beta, w)} \frac{dw}{w},$$

$$\Phi(\beta, w) = \frac{1}{N} \sum_f \ln(1 + we^{-\beta\varepsilon_f}) - \ln w,$$

застосувавши метод перевалу. Для вільної енергії фермі-газу таким шляхом дістаємо

$$F = -k_B T \sum_f \ln(1 + re^{-\beta\varepsilon_f}) + Nk_B T \ln r + o(N), \quad (51)$$

де параметр r є розв'язком рівняння

$$\frac{1}{N} \sum_f \frac{re^{-\beta\varepsilon_f}}{1 + re^{-\beta\varepsilon_f}} = 1. \quad (52)$$

Також знаходимо, що

$$\langle n_f \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_f - \mu)} + 1},$$

де ми поклали $r = e^{\beta\mu}$. Зауважимо, що $\langle n_f \rangle \leq 1$ і для довільних β і N рівняння (52) має єдиний розв'язок. Це рівняння можна подати у вигляді

$$\sum_f \langle n_f \rangle = \sum_f \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_f - \mu)} + 1} = N. \quad (53)$$

Параметр μ , який з огляду на (51) і (53) дорівнює похідній $(\partial F/\partial N)_{T,V}$, називається, як і у випадку бозе-газу, хімічним потенціалом та має зміст приросту вільної енергії фермі-газу при збільшенні N на одиницю при незмінних температурі й об'ємі.

При $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) система повинна переходити в основний стан, тобто стан з мінімальною енергією. Основний стан ідеального фермі-газу отримуємо, заповнюючи наявними N частинками послідовні одночастинкові стани, починаючи зі стану з мінімальною енергією. Останній заповнений (або перший незаповнений) рівень називається рівнем Фермі, а відповідна енергія ε_F – енергією Фермі. Таким чином, при $T = 0$ маємо:

$$n_f = \langle n_f \rangle = \begin{cases} 1, & \varepsilon_f < \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon_f > \varepsilon_F. \end{cases}$$

Якщо спектр одночастинкових енергій (збуджень) фермі-газу є квазінеперервним в околі ε_F , то зі сказаного випливає, що при $T = 0$ хімічний потенціал фермі-газу збігається з його енергією Фермі.

Розглядаючи співвідношення (53) як рівняння для визначення хімічного потенціалу фермі-газу, запишемо його у вигляді

$$\int_0^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = n, \quad (54)$$

де $\rho(\varepsilon)$ – густина одночастинкових станів розглядуваного газу, віднесена до одиниці об'єму, n – середня густина (кількості) частинок газу. Аналогічно, внутрішню енергію газу u , що в середньому припадає на одиницю об'єму, також можемо виразити через $\rho(\varepsilon)$:

$$u = \frac{1}{V} \sum_f \frac{\varepsilon_f}{e^{\beta(\varepsilon_f-\mu)} + 1} = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon. \quad (55)$$

В обох випадках маємо справу з інтегралом виду

$$I = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon.$$

При $\beta\mu \gg 1$ і для функцій $g(\varepsilon)$, що є достатньо гладкими в околі μ , його наближене значення

$$I \approx \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu).$$

Узявши до уваги, що

$$\int_0^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = n$$

і при $T \rightarrow 0$ хімічний потенціал $\mu \rightarrow \varepsilon_F$, із (54) знаходимо

$$(\mu - \varepsilon_F) \rho(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\varepsilon_F) = 0, \quad (56)$$

звідки

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F \rho(\varepsilon_F)} \right]. \quad (57)$$

Аналогічним способом із (55), з огляду на (56), дістаємо

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho(\varepsilon_F),$$

де u_0 – густина внутрішньої енергії фермі-газу при $T = 0$. Звідси бачимо, що при низьких температурах питома теплоємність c_V фермі-газу є лінійною функцією T :

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B (k_B T) \rho(\varepsilon_F). \quad (58)$$

Як корисний приклад, розглянемо ідеальний фермі-газ вільних частинок у кубі з ребром L , припускаючи, що його одночастинкові власні функції задовольняють на протилежних гранях куба крайові умови Борна – Кармана. У цьому випадку

$$f \rightarrow \mathbf{k}, \sigma, \quad \varepsilon_f \rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

де $\mathbf{k} = (2\pi/L) \cdot (n_x, n_y, n_z)$ – квазіімпульс, σ – спінова змінна, значення якої відповідають допустимим значенням проекції спіну частинки на задану вісь; кількість значень σ позначимо через g (для електронів $g = 2$).

Нехай спершу температура газу $T = 0$. Згідно з означенням, квазіімпульс k_F , що відповідає енергії Фермі $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$, можемо знайти, обчисливши кількість одночастинкових станів з енергіями $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$ та прирівнявши її до N :

$$\sum_{\sigma} \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} 1 = N.$$

Перейшовши, як звичайно, від підсумовування до інтегрування, дістаємо

$$\frac{gL^3}{6\pi^2} k_F^3 = N, \quad k_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{1/3} n^{1/3},$$

звідки

$$\varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}.$$

При цьому внутрішня енергія газу на одиницю об'єму при $T = 0$

$$u_0 = \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{3}{5} n \varepsilon_F.$$

Далі, беручи до уваги, що в ідеальному газі вільних частинок енергії одночастинкових станів залежать лише від модуля k

квазіімпульсу \mathbf{k} та не залежать від спінової змінної σ , а також, що

$$k^2 dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

для такого газу дістаємо

$$\rho(\varepsilon) = \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (59)$$

Підставляючи (59) у (57), знаходимо хімічний потенціал ідеального фермі-газу вільних частинок і для $T \neq 0$:

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (60)$$

Варто відзначити, що при застосуванні моделі ідеального газу вільних частинок для електронної підсистеми металів внесок $\pi^2/12 \cdot (k_B T/\varepsilon_F)^2$ при помірних значеннях тиску є дуже малим. Справа в тому, що для металів $\varepsilon_F \gg k_B T_b$, де T_b – температура кипіння металу. Найвища температура кипіння при нормальному тиску для чистих речовин спостерігається в ренію – 5869 К (за останніми оцінками¹⁶ – навіть 5903 К). Для цих температур $k_B T_b \approx 0.51$ еВ, тоді як значення ε_F для металів у рідкій чи кристалічній фазах лежать, як правило, у межах 1.6–14.3 еВ. Навіть у найбільш екстремальних випадках вказаний внесок ≈ 0.084 ; при кімнатних температурах він $\lesssim 2.2 \cdot 10^{-4}$.

Також, підставляючи (59) у (58), дістаємо теплоємність ідеального газу вільних фермі-частинок:

$$c_V = \frac{3}{2} n k_B \cdot \frac{\pi^2 k_B T}{3 \varepsilon_F}. \quad (61)$$

¹⁶Zhang, Y., Evans, J. R. G., and Yang, S. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks. J. Chem. Eng. Data **56**, 328–337 (2011).

Зміст формул (58) і (61) просто зрозуміти, порівнявши їх із виразом

$$c_V = \frac{3}{2} n k_B$$

для класичного газу вільних одноатомних частинок. Лише фермі-частинки з енергіями в $k_B T$ -околі рівня Фермі відповідають за теплові збудження фермі-газу. Кількість цих частинок на одиницю об'єму в ідеальному фермі-газі $\sim 2k_B T \rho(\varepsilon_F) \sim 3(k_B T / \varepsilon_F) n$, при цьому внесок кожної з них у теплоємність $\sim 3k_B/2$.

Отже, для будь-якого ідеального фермі-газу при $T \rightarrow 0$ характерною є лінійна залежність

$$c_V = \gamma T + o(T) \quad (62)$$

теплоємності від температури. Зокрема, подібним чином має вести себе низькотемпературний внесок електронної підсистеми в теплоємність металів. Множник γ в (62) називають коефіцієнтом Зоммерфельда.

На експерименті, звичайно, вимірюється не електронна, а повна теплоємність металів. Однак відомо, що при $T \rightarrow 0$ внесок у теплоємність, зумовлений коливаннями кристалічної ґратки, спадає як T^3 . Тому коефіцієнт γ в (62), а згідно з (58) – і величину $\rho(\varepsilon_F)$, можна знайти, вимірюючи теплоємність металів при температурах $\lesssim 1$ К.

Для нормальних і перехідних металів $\gamma \lesssim 1 \div 10$ мДж/(моль \times K^2). Зокрема, для міді $\gamma = 0.695$ мДж/(моль $\cdot K^2$). Але для деяких інтерметалічних сполук, що містять елементи з частково заповненими $4f$ - і $5f$ -оболонками (Ce, Eu, U, Np тощо), значення γ виявляються на два-три порядки більшими. Наприклад, для $CeAl_3$ та $CeCu_2Si_2$ відповідно $\gamma \simeq 1620$ мДж/(моль $\cdot K^2$)¹⁷ та

¹⁷Andres, K., Graebner, J. E., and Ott, H. R. $4f$ -virtual-bound-state formation in $CeAl_3$ at low temperatures. Phys. Rev. Lett. **35**, 1779–1782 (1975).

$\approx 1000 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)^{18}$. Якщо для одноелектронних станів таких сполук з енергіями в околі енергії Фермі застосувати модель фермі-газу вільних частинок, то виявляється, що їх коефіцієнтам γ мають відповідати фермі-частинки з ефективними масами m_* , що на два-три порядки перевищують масу вільного електрона m_e . Зокрема, $m_*/m_e \approx 690$ для CeAl_3 та ≈ 220 для CeCu_2Si_2 . Тому вказані сполуки та їм подібні називають системами з важкими ферміонами. Вони утворюють клас металічних систем з досить незвичайними властивостями¹⁹.

7. Феромагнетики

7.1. Модель Гейзенберга

Навіть коли магнітне поле відсутнє, деякі речовини, які називають феромагнетиками, мають великий магнітний момент, який при кімнатних температурах може залишатися незмінним практично безмежно довго. Це означає, що міжчастинкові взаємодії в цих речовинах намагаються зорієнтувати та утримувати магнітні моменти електронів у певному напрямі, ведучи тим самим до появи в системи спонтанної намагніченості. При підвищенні температури феромагнетику до певного характерного й досить великого значення – температури Кюрі – його спонтанний магнітний момент зникає.

Докладний аналіз взаємодій, що ведуть до магнітного впорядкування, відноситься до складних проблем теоретичної фізики. Однак вказати на першопричину цього явища можна порівняно просто, скориставшись, правда, неklasичними міркуваннями.

¹⁸Steglich, F., Aarts, J., Bredl, C. D., Lieke, W., Meschede, D., Franz, W., and Schäfer, H. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892–1896 (1979).

¹⁹Stewart, G. R. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755–787 (1984).

Перш за все зауважимо, що зазначене впорядкування не може спричинятися прямою взаємодією електронів через поля, створювані їх магнітними моментами. Щоб переконатися в цьому, згадаємо вираз для енергії взаємодії двох магнітних диполів $\boldsymbol{\mu}_1$ та $\boldsymbol{\mu}_2$, розташованих на відстані r один від одного:

$$U = \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2) - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{n})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{n})}{r^3},$$

де \mathbf{n} – одиничний вектор уздовж лінії, що з'єднує диполі. Для електронів $\mu_1 = \mu_2 \approx e\hbar/2mc$, тому для енергії магнітної дипольної взаємодії двох електронів, локалізованих на орбіталях різних атомів або іонів у магнетику, маємо оцінку

$$|U| \lesssim \frac{2}{a^3} \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 = \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \frac{e^2}{2a_B} \approx \left(\frac{1}{137} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 R_y,$$

де a – відстань між найближчими атомами (іонами), a_B – радіус Бора, $R_y = 13.6$ еВ – стала Рідберга. Для твердих магнетиків $a/a_B \approx 2 \div 8$, тому для них $|U| \lesssim 10^{-4}$ еВ. Якби феромагнітне впорядкування визначалося магнітною дипольною взаємодією, то воно б руйнувалося вже при температурах $T \sim U/k_B \sim 1$ К. Тим часом температури Кюрі для нікелю, заліза та кобальту становлять відповідно 627, 1043 та 1388 К.

Насправді основною причиною магнітного впорядкування в багатьох випадках є так звана обмінна взаємодія – чисто квантовий ефект. До його розуміння можна прийти, розглянувши просту кулонівську взаємодію між електронами сусідніх атомів з урахуванням загальної вимоги до хвильових функцій систем ферміонів змінювати знак при перестановці змінних, що відносяться до будь-яких двох із них. Унаслідок цього обмеження внесок електронів в енергію міжчастинкової взаємодії виявляється явно залежним від орієнтації їх магнітних моментів (спінів).

Щоб показати, що вказана переставна антисиметричність може приводити до магнітних ефектів навіть тоді, коли в гаміль-

тоніані електронної підсистеми явно не враховано спін-залежні складові, розглянемо двоелектронну систему з незалежним від спінових змінних гамільтоніаном

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}_2) + \\ + V(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) + W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

де $V(\mathbf{r}_i)$ та $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R})$ – оператори електростатичної взаємодії електрона з радіус-вектором \mathbf{r}_i ($i = 1, 2$) з іонами у відповідно початку координат і точці \mathbf{R} , $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – оператор електростатичної взаємодії електронів між собою. Хвильові функції стаціонарних станів цієї системи можна подати у вигляді

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2),$$

де $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ – власна функція оператора квадрата повного спіну $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ двоелектронної системи та оператора проєкції її повного спіну на виділену вісь, σ_1 і σ_2 – значення проєкцій спінів електронів σ_1 та σ_2 на виділену вісь. У синглетному стані, де квантове число повного спіну дорівнює нулю, ця функція є антисиметричною щодо перестановки змінних σ_1 та σ_2 : $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1)$. Оскільки при цьому повна хвильова функція $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2)$ повинна бути антисиметричною щодо одночасної перестановки координатних і спінових змінних електронів, то в синглетному стані координатна частина $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ повної хвильової функції повинна бути симетричною щодо перестановки координат електронів. Навпаки, у триплетному стані, де квантове число повного спіну дорівнює одиниці, спінова функція $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ у виразі для $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2)$ є симетричною щодо перестановки змінних σ_1, σ_2 , а тому в цьому стані координатна частина $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ повної хвильової функції є антисиметричною відносно перестановки координат електронів.

Розглянемо тепер стан, у якому один з електронів є локалізованим на певній орбіталі йона, розташованого в початку системи координат, а другий електрон – на такій самій орбіталі такого ж самого йона, але зміщеного в точку \mathbf{R} . Якщо відстань R між йонами достатньо велика, тоді внески в гамільтоніан від операторів кулонівської взаємодії локалізованих електронів з віддаленими йонами та оператора міжелектронної взаємодії можна вважати малим збуренням. Нехай $\varphi(\mathbf{r})$ та $-E_0$ – відповідно координатна частина хвильової функції та енергія електрона на стаціонарній орбіталі йона, розташованого в початку координат, у випадку, коли другого електрона і другого йона взагалі немає. Тоді, згідно зі сказаним вище, у нульовому порядку теорії збурень нормована координатна частина $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ хвильової функції розглядуваного двоелектронного стану дорівнюватиме

$$\phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta^2)}} [\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}_2)],$$

якщо він синглетний, та

$$\phi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 - \delta^2)}} [\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}_2)],$$

якщо триплетний. Тут

$$\delta = \int_{E_3} \varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

– так званий інтеграл перекриття (якщо магнітне поле відсутнє, то функцію $\varphi(\mathbf{r})$ можна вважати, без втрати загальності, дійсною).

Скориставшись функціями $\phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ і $\phi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ та зробивши досить прості викладки, знаходимо, що в першому порядку теорії збурень енергія розглядуваної двоелектронної системи в полі

двох іонів дається виразом

$$\int_{E_3} \int_{E_3} \phi_{s,t}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \widehat{H} \phi_{s,t}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 2E_0 + \frac{A(R) \pm B(R)}{1 \pm \delta^2(R)} \approx$$

$$\approx 2E_0 + A(R) \pm [B(R) - A(R)\delta^2(R)], \quad (63)$$

де

$$A(R) = \int_{E_3} \int_{E_3} \phi^2(\mathbf{r}_1) [V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}_2) + W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \times$$

$$\times \phi^2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$B(R) = \int_{E_3} \int_{E_3} \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) [V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}_2) + W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \times$$

$$\times \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Верхній знак плюс у формулі (63) береться для синглетного стану, нижній мінус – для триплетного.

Нагадаємо, що власне значення оператора квадрата сумарного спіну пари електронів

$$\boldsymbol{\sigma}^2 = (\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2)^2 = \boldsymbol{\sigma}_1^2 + \boldsymbol{\sigma}_2^2 + 2(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) = \frac{3}{2} + 2(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)$$

дорівнює нулю в синглетному стані та двом у триплетному. Тому власні значення оператора

$$-2(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) - \frac{1}{2}$$

дорівнюють +1 у синглетному стані та –1 у триплетному. Відповідно, залежна від взаємної орієнтації електронних спінів енергія електростатичної взаємодії пари електронів, локалізованих

на однакових орбіталях двох іонів, розташованих на відстані R один від одного, має вигляд

$$-J(R) (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2), \quad J(R) = 2 [B(R) - A(R) \delta^2(R)]. \quad (64)$$

Спін-залежну частину енергії взаємодії електронів, яка є наслідком їх тотожності, називають обмінною енергією. У наведеному вигляді її записав П. Дірак²⁰. Значення обмінної енергії в побудові молекул першими з'ясували В. Гайтлер і Ф. Лондон²¹ на прикладі молекули водню; їх робота започаткувала квантову хімію. Спираючись, зокрема, на метод Гайтлера – Лондона, В. Гейзенберг²² висловив ідею про визначальну роль обмінної взаємодії у формуванні магнітного впорядкування; ця ідея в подальшому лягла в основу квантової теорії сильного магнетизму.

Зазначимо, що знак параметра обмінної взаємодії $J(R)$, породжуваної електростатичною взаємодією електронів між собою та з іонами, може змінюватися в залежності від відстані R , а його абсолютне значення для електронів найближчих іонів у молекулах може досягати кількох електрон-вольтів, що на чотири порядки перевершує енергію прямої взаємодії $U(R)$ магнітних моментів електронів. Із зростанням R параметр обмінної взаємодії $J(R)$ швидко спадає за абсолютною величиною.

Узагальнюючи вираз (64), спін-залежну частину гамільтоніана йон-електронної системи можна записати у вигляді

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} = - \sum_{f, f'} J(R_{f, f'}) (\boldsymbol{\sigma}_f \cdot \boldsymbol{\sigma}_{f'}),$$

²⁰Dirac, P.A.M. Quantum mechanics of many-electron systems. Proc. R. Soc. Lond. **A123**, 714–733 (1929).

²¹Heitler, W., London, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. Z. Physik **44**, 455–472 (1927).

²²Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. Z. Physik **49**, 619–636 (1928).

де підсумовування ведеться за вузлами кристалічної ґратки. Цей вираз є достатньо загальним, оскільки для спінів $1/2$ будь-яка функція від операторів σ_f може бути, у силу рівності $\sigma_f^2 = 3/4$, лише лінійною за σ_f . Що стосується коефіцієнтів $J(R_{f,f'})$, то намічений вище шлях їх обчислення потребує для конкретних твердих тіл уточнень, оскільки, по-перше, для визначення $J(R_{f,f'})$ не завжди можна користуватися теорією збурень та, по-друге, існують й інші, порівнянні за величиною, безпосередні та опосередковані внески в енергію обмінної взаємодії електронів на сусідніх вузлах кристалічної ґратки. Не заглиблюючись тут у ці питання, можемо лише констатувати, що в теорії магнетизму широко використовуються так звана симетрична модель Гейзенберга з гамільтоніаном обмінної взаємодії

$$\mathcal{H}_{\text{Heis}} = -J \sum'_{f,f'} (\sigma_f \cdot \sigma_{f'}), \quad (65)$$

де J – стала, $\sigma_f, \sigma_{f'}$ – оператори спінів у вузлах ґратки f, f' , і сума поширюється лише на пари спінів ґратки, які є в ній найближчими сусідами (на це вказуємо штрихом біля знака суми), та її асиметричне узагальнення – так звана XYZ -модель, гамільтоніан якої має вигляд

$$\mathcal{H}_{XYZ} = - \sum'_{f,f'} (J_{xx} \sigma_{fx} \sigma_{f'x} + J_{yy} \sigma_{fy} \sigma_{f'y} + J_{zz} \sigma_{fz} \sigma_{f'z}). \quad (66)$$

Якщо ці системи перебувають ще й у зовнішньому магнітному полі напруженістю \mathbf{h} , то їх гамільтоніани треба доповнити членом

$$-\mu \sum_f (\mathbf{h} \cdot \sigma_f), \quad \mu = e\hbar/mc.$$

Хоч строге обґрунтування виразів (65), (66) у конкретних випадках є складною проблемою, застосування моделей з такими

гамільтоніанами виявилось успішним і плідним, причому не лише в теорії магнетизму. Навіть дуже спрощений варіант цих моделей, який відповідає граничному випадку $|J_{zz}| \gg |J_{xx}|, |J_{yy}|$ – так звана модель Ізінга²³, виявився надзвичайно важливим для розуміння суті не лише фізичних, але й біологічних та навіть суспільних явищ і процесів. Крім того, він став зручним інструментом для тестування методів чисельного моделювання різних фізичних явищ.

Підкреслимо, що в моделі Ізінга спіни у вузлах кристалічної ґратки перебувають у власних станах з певними значеннями проєкцій σ_f на виділений напрям – наприклад, $\sigma_f = \pm 1/2$ для спінів $1/2$ (зазвичай вважають, що $\sigma_f = \pm 1$). У відповідності з цим та попередніми припущеннями гамільтоніан моделі Ізінга має вигляд

$$\mathcal{H}_{\text{Is}} = -J \sum_f \sigma_f \left(\sum_{f'}' \sigma_{f'} \right) - \mu h \sum_f \sigma_f, \quad (67)$$

де J – стала обмінної взаємодії.

Термодинамічні функції магнетика при скінченних температурах для кожної з перелічених моделей можна знайти, обчисливши статистичну суму

$$Z(\beta) = \text{Tr} \left(e^{-\beta \mathcal{H}\{\sigma_f\}} \right). \quad (68)$$

Навіть для моделі Ізінга, незважаючи на її зовнішню простоту, це обчислення є досить складною задачею. Для двовимірного випадку плоскої квадратної ґратки та при $h = 0$ вона була аналітично розв'язана Л. Онсагером²⁴. Спроби знайти точний

²³Ising, E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. Z. Physik **31**, 253–258 (1925).

²⁴Onsager, L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. Phys. Rev. **65**, 117–149 (1944).

розв'язок для тривимірної моделі Ізінга здійснювалися на протязі багатьох десятиліть, але виявилися безуспішними. Ситуація значно прояснилася, коли С. Істреїл²⁵ довів, що її точний числовий розв'язок не може бути знайдений за поліноміальний час. Зрозуміло, що перехід до моделей Гейзенберга ситуацію не спрощує. Ми спробуємо знайти наближений розв'язок задачі обчислення статистичної суми (68), скориставшись варіаційним методом, що ґрунтується на наступній теоремі.

Теорема (Р. Пайєрлс²⁶, М. Боголюбов²⁷). *Нехай \mathcal{H} – гамільтоніан заданої системи, \mathcal{H}_0 – модельний гамільтоніан, який розглядається як наближення до \mathcal{H} , що має таку саму область визначення, що й оператор \mathcal{H} , або ширшу за неї²⁸. Тоді*

$$\mathrm{Tr} (e^{-\beta\mathcal{H}}) \geq \mathrm{Tr} (e^{-\beta\mathcal{H}_0}) \cdot e^{-\beta\langle\mathcal{H}-\mathcal{H}_0\rangle_0}, \quad (69)$$

²⁵Istrail, S. Statistical mechanics, three-dimensionality and NP-completeness: I. Universality of intractability of the partition functions of the Ising model across non-planar lattices, in *32nd ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC00)*, ACM Press, Portland OR (2000), pp. 87–96.

²⁶Peierls, R. On a minimum property of the free energy. *Phys. Rev.* **54**, 918–919 (1938).

²⁷Боголюбов М. М. (1956). Див: Квасников И. А. Исследование различных статистических систем с помощью вариационного принципа Н. Н. Боголюбова. Дисс. канд. физ.-мат. наук, МГУ (1958). Також: Квасников И. А. [9]. гл. 3; Тябликов С.В. [14], гл. VI.

²⁸За означенням, лінійний оператор \hat{A} в гільбертовому просторі – це правило, за яким кожному вектору $|\nu\rangle$ з визначеної лінійної підмножини векторів цього простору ставиться у відповідність певний вектор $\hat{A}|\nu\rangle$ цього ж простору. Підмножина векторів, на якій задано оператор \hat{A} , називається його областю визначення. У наведеному означенні допускається, що область визначення лінійного оператора може не збігатися з усім гільбертовим простором. Це в повній мірі відноситься і до самоспряжених операторів, що відповідають спостережувальним величинам квантової механіки: припускається, що деякі вектори стану можуть не входити в область визначення оператора, що відповідає якійсь спостережувальній величині.

Дійсно, розглянемо окремий стан ν деякої фізичної системи, якому відпо-

де

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \frac{\text{Tr} [(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) e^{-\beta \mathcal{H}_0}]}{\text{Tr} (e^{-\beta \mathcal{H}_0})}.$$

Відповідно, для вільних енергій F і F_0 заданої і модельної систем справджується нерівність

$$F \leq F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0. \quad (70)$$

7.2. Доведення теореми Пайєрлса – Боголюбова²⁹

Зауважимо, що для довільного напівобмеженого знизу самоспряженого оператора \mathcal{H} (тобто такого, що $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \geq \alpha > -\infty$

відає вектор стану $|\nu\rangle$, і спостережувальну величину a , якій відповідає самоспряжений оператор \hat{A} . Якщо за результатами вимірювань a для чистого ансамблю, що складається з N систем у стані ν , середнє $\overline{a_{\nu,N}}$ та відповідна дисперсія $\overline{a_{\nu,N}^2} - (\overline{a_{\nu,N}})^2$ прямують при $N \rightarrow \infty$ до певних скінченних границь, то тоді й лише тоді можна казати про значення спостережувальної величини a в стані ν . У відповідності з принципами квантової механіки, у цьому й лише у цьому випадку вектор стану $|\nu\rangle$ належить до області визначення оператора \hat{A} та справджуються співвідношення

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \overline{a_{\nu,N}} = \langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\overline{a_{\nu,N}^2} - (\overline{a_{\nu,N}})^2 \right] = \langle \nu | \hat{A} \cdot \hat{A} | \nu \rangle - \left(\langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle \right)^2.$$

В інших випадках говорити про значення або вимірювання величини a в стані ν не має сенсу.

Варто також зазначити, що без застережень і уточнень до областей визначення суми $\hat{A} + \hat{B}$ або різниці $\hat{A} - \hat{B}$ операторів \hat{A} і \hat{B} спостережувальних величин a і b належать ті й лише ті вектори стану, що належать одночасно до кожної з областей визначення операторів \hat{A} і \hat{B} .

²⁹Запропоноване нами доведення відрізняється від наведених у роботах^{26,27}. Обмежуючись тут поясненням його ідеї, ми опускаємо деякі технічні деталі і застереження, які кожний, хто знайомий з теорією лінійних операторів у гільбертовому просторі, спроможний відновити.

для будь-якого нормованого вектора $|\psi\rangle$, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, з області визначення \mathcal{H}) значеннями операторної функції

$$G_\tau = \exp(-\tau\mathcal{H}), \quad \tau \geq 0,$$

є обмежені невід'ємні самоспряжені оператори. Іншими словами, для будь-якого нормованого вектора $|\psi\rangle$ справджується нерівність

$$0 \leq \langle\psi|G_\tau|\psi\rangle \leq M < \infty,$$

де M не залежить від $|\psi\rangle$. Укажемо також, що

$$G_\tau G_{\tau'} = G_{\tau'} G_\tau = G_{\tau+\tau'}, \quad 0 \leq \tau, \tau', \quad (71)$$

і для кожного вектора $|\psi\rangle$ вектор-функція $|\psi(\tau)\rangle = G_\tau|\psi\rangle$, $0 \leq \tau < \infty$, є неперервною та неперервно диференційовною на інтервалі $(0, \infty)$, а за умови, що $|\psi\rangle$ належить до області визначення оператора \mathcal{H} , – то і в точці $\tau = 0$.

Операторна функція G_τ задовольняє “диференціальну” систему

$$\frac{\partial G_\tau}{\partial \tau} = -\mathcal{H}G_\tau, \quad G_\tau|_{\tau \rightarrow 0} = I, \quad (72)$$

у тому розумінні, що для довільного вектора $|\psi\rangle$ цю систему задовольняє вектор-функція $|\psi(\tau)\rangle = G_\tau|\psi\rangle$. Подамо \mathcal{H} у вигляді $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$, де \mathcal{H}_0 – довільний напівобмежений знизу самоспряжений оператор, і разом із G_τ розглянемо операторну функцію

$$G_\tau^0 = \exp(-\tau\mathcal{H}_0), \quad \tau \geq 0,$$

що задовольняє “диференціальну” систему виду (72), але з \mathcal{H} , заміненим на \mathcal{H}_0 .

Легко перевірити, що “диференціальна” система (72) для G_τ еквівалентна “інтегральному” рівнянню

$$G_\tau = G_\tau^0 - \int_0^\tau G_{\tau-s}^0 V G_s ds. \quad (73)$$

Справді, враховуючи властивості функції G_τ^0 , бачимо, що неперервний розв'язок “інтегрального” рівняння (73) є, з огляду на структуру його правої частини, диференційовною функцією, що задовольняє “диференціальну” систему (72). З другого боку, уявімо, що розв'язки “диференціальних” систем (72) для G_τ і G_τ^0 відомі. Підставляючи їх у праву частину рівняння (73), беручи до уваги диференціальні рівняння, що їх задовольняють ці G_τ і G_τ^0 , а також рівність $V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$, після обчислення інтеграла бачимо, що права частина (73) збігається з розв'язком G_τ “диференціальної” системи (72), який туди й підставили.

Переставляючи \mathcal{H} та \mathcal{H}_0 місцями ($\mathcal{H}_0 \rightarrow \mathcal{H}$, $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}_0$ та $V \rightarrow -V$), перепишемо (73) як

$$G_\tau = G_\tau^0 - \int_0^\tau G_{\tau-s} V G_s^0 ds. \quad (74)$$

Підставляючи G_s у вигляді (74) у праву частину (73), дістаємо:

$$G_\tau = G_\tau^0 - \int_0^\tau G_{\tau-s}^0 V G_s^0 ds + \int_0^\tau G_{\tau-s}^0 V \left[\int_0^s G_{s-s'} V G_{s'}^0 ds' \right] ds.$$

Припустимо, що оператори G_τ та G_τ^0 належать до класу операторів зі слідом³⁰. Оскільки операторна функція G_τ^0 задовольняє співвідношення (71), то з огляду на властивості операції обчислення сліду, зокрема, з огляду на рівність

$$\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA),$$

³⁰Серед невід'ємних операторів операторами зі слідом або, що те саме, ядерними операторами є ті й лише ті, для яких ряд їх послідовних власних значень з урахуванням відповідних кратностей є збіжним. Для операторів зі слідом подальші формальні алгебраїчні перетворення є строго виправданими.

яка має зміст і справджується принаймні у випадках, коли A – довільний ядерний оператор, а B – будь-який обмежений оператор, знаходимо:

$$\begin{aligned} \text{Tr} (G_{\tau-s}^0 V G_s^0) &= \text{Tr} (G_s^0 G_{\tau-s}^0 V) = \text{Tr} (G_\tau^0 V), \\ \text{Tr} (G_{\tau-s}^0 V G_{s-s'} V G_{s'}^0) &= \text{Tr} (G_{\tau-s+s'}^0 V G_{s-s'} V) = \\ &= \text{Tr} \left(G_{(\tau-s+s')/2}^0 V G_{s-s'} V G_{(\tau-s+s')/2}^0 \right), \quad \tau \geq s \geq s' \geq 0. \end{aligned} \quad (75)$$

Але для будь-яких $\gamma, \gamma' > 0$ маємо:

$$\langle \psi | G_\gamma^0 V G_{\gamma'} V G_\gamma^0 | \psi \rangle = \langle V G_\gamma^0 \psi | G_{\gamma'} | V G_\gamma^0 \psi \rangle \geq 0.$$

Тому

$$\text{Tr} \left(G_{(\tau-s+s')/2}^0 V G_{s-s'} V G_{(\tau-s+s')/2}^0 \right) \geq 0. \quad (76)$$

Із (75) та (76) виводимо:

$$\begin{aligned} \text{Tr} (G_\tau) &= \text{Tr} (G_\tau^0) - \int_0^\tau \text{Tr} (G_{\tau-s}^0 V G_s^0) ds + \\ &+ \int_0^\tau \left[\int_0^s \text{Tr} (G_{\tau-s}^0 V G_{s-s'} V G_{s'}^0) ds' \right] ds \geq \text{Tr} (G_\tau^0) - \text{Tr} (G_\tau^0 V) \tau. \end{aligned} \quad (77)$$

Тепер у нерівності (77) замінімо \mathcal{H}_0 на $\mathcal{H}_0 + \langle V \rangle_\beta$, де

$$\langle V \rangle_\beta = \frac{\text{Tr} (G_\beta^0 V)}{\text{Tr} (G_\beta^0)},$$

та, відповідно, V на $V - \langle V \rangle_\beta$. Тоді при $\tau = \beta$ дістаємо:

$$\begin{aligned} \text{Tr} (G_\beta) &\geq \text{Tr} (G_\beta^0) \cdot e^{-\beta \langle V \rangle_\beta} - \text{Tr} \left[G_\beta^0 (V - \langle V \rangle_\beta) \right] \cdot \beta e^{-\beta \langle V \rangle_\beta} = \\ &= \text{Tr} (G_\beta^0) \cdot e^{-\beta \langle V \rangle_\beta}. \end{aligned}$$

7.3. Наближення середнього поля

Відволікаючись від міжатомних взаємодій, що спричиняють електронні збудження атомів або йонів кристалічної ґратки феромагнітного матеріалу, будемо вважати, що кожний з атомів (іонів) у вузлах цієї ґратки відчуває вплив решти атомів (іонів) через однакове для всіх вузлів середнє поле $\bar{\mathbf{h}}$, яке виникає внаслідок описаної вище обмінної взаємодії кожного атома (іона) з його найближчими сусідами. Тим самим ми фактично припускаємо, що для визначення внеску спінової підсистеми в термодинамічні функції кристала можна, наприклад, спіновий гамільтоніан для XYZ -моделі (66) замінити на спрощений вираз

$$\mathcal{H}_0 = -\mu \sum_f (\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f). \quad (78)$$

Зрозуміло, що найкраще наближення до шуканих термодинамічних функцій магнітного кристала дає той із спрощених гамільтоніанів виду (78), для якого права частина нерівності (70) набуває найменшого значення. Ця умова мінімуму дозволяє знайти гамільтоніан “найкращого наближення”, тобто середнє поле $\bar{\mathbf{h}}$. Розв’яжемо цю задачу для випадку, коли зовнішнє магнітне поле відсутнє.

Підставивши \mathcal{H}_0 у праву частину (70), згадаємо, що для спінів “1/2” оператори, які відповідають компонентам спінових моментів σ_{fx} , σ_{fy} та σ_{fz} , можна подати у вигляді матриць

$$\sigma_{fx} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{fy} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{fz} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Тоді справджується рівність

$$(\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)^2 = \frac{1}{4} \bar{h}^2 \cdot I, \quad \bar{h}^2 = \bar{h}_x^2 + \bar{h}_y^2 + \bar{h}_z^2,$$

де I – одинична матриця 2×2 . Скориставшись цією рівністю і зображенням експоненти у вигляді ряду, дістаємо

$$e^{\beta\mu(\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)} = \text{ch} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right) I + \frac{2}{\bar{h}} \text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right) (\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f).$$

Звідси знаходимо, що

$$\text{Tr} \left[e^{\beta\mu(\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)} \right] = 2 \text{ch} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right),$$

$$\text{Tr} \left[\sigma_{fi} e^{\beta\mu(\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)} \right] = \frac{\bar{h}_i}{\bar{h}} \text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right),$$

і, відповідно,

$$Z_0(\beta) = \text{Tr} \left[e^{\beta\mu \sum_f (\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)} \right] = 2^N \text{ch}^N \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right),$$

$$F_0 = -k_B T \ln Z_0(\beta) = -N k_B T \ln \left[2 \text{ch} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right) \right], \quad (79)$$

де N – кількість атомів у зразку магнітного кристала, та ($i = x, y, z$)

$$\langle \sigma_{fi} \rangle = \text{Tr} \left[\sigma_{fi} e^{\beta\mu(\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)} \right] / \text{Tr} \left[e^{\beta\mu(\bar{\mathbf{h}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f)} \right] = \frac{1}{2} \frac{\bar{h}_i}{\bar{h}} \text{th} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right).$$

Маємо

$$\langle \mathcal{H} \rangle_0 = -\frac{1}{2} N \mu \bar{h} \text{th} \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right), \quad (80)$$

$$\begin{aligned} & \langle \mathcal{H}_{XYZ} \rangle_0 = \\ & = - \sum_f \sum_{f'} \left[J_x \langle \sigma_{fx} \rangle_0 \langle \sigma_{f'x} \rangle_0 + J_y \langle \sigma_{fy} \rangle_0 \langle \sigma_{f'y} \rangle_0 + J_z \langle \sigma_{fz} \rangle_0 \langle \sigma_{f'z} \rangle_0 \right] = \\ & = -\frac{1}{8} N z \frac{1}{\bar{h}^2} \left(J_x \bar{h}_x^2 + J_y \bar{h}_y^2 + J_z \bar{h}_z^2 \right) \text{th}^2 \left(\frac{1}{2} \beta\mu\bar{h} \right), \quad (81) \end{aligned}$$

де z – число найближчих сусідів для кожного з атомів, і враховано, що загальна кількість пар сусідніх атомів дорівнює $Nz/2$. З огляду на формули (79)–(81) праву частину нерівності (70) можемо записати у вигляді

$$Nk_{\text{B}}T \left[-\ln 2 - \ln(\text{ch } \xi) - \frac{1}{2} \eta \text{th}^2 \xi + \xi \text{th } \xi \right], \quad (82)$$

де

$$\xi = \frac{1}{2} \beta \mu \bar{h}, \quad \eta = \frac{1}{4} z \beta \frac{1}{\bar{h}^2} \left(J_x \bar{h}_x^2 + J_y \bar{h}_y^2 + J_z \bar{h}_z^2 \right).$$

При фіксованих значеннях T і $\bar{h} \neq 0$ мінімуму виразу (82) відповідає така орієнтація поля $\bar{\mathbf{h}}$, для якої параметр η має найбільше значення. Припускаючи для визначеності, що $J \equiv J_z \geq J_x, J_y > 0$, бачимо, що це досягається у випадку, коли поле $\bar{\mathbf{h}}$ напрямлене паралельно осі z . Тоді

$$\eta = \eta^* \equiv \frac{1}{4} z \beta J,$$

і з умови мінімуму виразу (82) за ξ дістаємо рівняння для знаходження самої величини поля \bar{h} :

$$\xi = \eta^* \text{th } \xi. \quad (83)$$

Воно має нетривіальний розв'язок $\xi = \xi_{\text{m}}$ (для якого $\bar{h} = 2\xi_{\text{m}}/\beta\mu \neq 0$) лише при $\eta^* > 1$.

Отже, при температурах

$$T < T_{\text{c}} = \frac{zJ}{4k_{\text{B}}} \quad (84)$$

кристал є спонтанно намагніченим, і при цьому спіни атомів у середньому зорієнтовані паралельно осі z , так що для всіх f

$$\langle \sigma_{fx} \rangle = 0, \quad \langle \sigma_{fy} \rangle = 0$$

та

$$\langle \sigma_{fz} \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \xi_m \quad \text{або} \quad \langle \sigma_{fz} \rangle = -\frac{1}{2} \operatorname{th} \xi_m. \quad (85)$$

При температурах, близьких до T_c , рівняння (83) набуває вигляду

$$\xi_m \approx \eta^* \left(\xi_m - \frac{1}{3} \xi_m^3 \right),$$

звідки

$$\xi_m \approx \sqrt{3(1 - 1/\eta^*)} = \sqrt{3(1 - T/T_c)}.$$

Відповідно, для всіх f при $T \uparrow T_c$ маємо

$$\langle \sigma_{fz} \rangle \approx \frac{1}{2} \sqrt{3(1 - T/T_c)} \quad \text{або} \quad \langle \sigma_{fz} \rangle \approx -\frac{1}{2} \sqrt{3(1 - T/T_c)}. \quad (86)$$

На завершення зазначимо, що в наближенні середнього для моделі Ізінга (67) з відсутнім зовнішнім полем спрощений гамільтоніан має вигляд

$$\mathcal{H}_0 = -\mu \bar{h} \sum_f \sigma_f.$$

Прості обчислення дають

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr} (e^{-\beta \mathcal{H}_0}) &= 2^N \operatorname{ch}^N \xi, & \langle \sigma_f \rangle &= \frac{1}{2} \operatorname{th} \xi, \\ \langle \mathcal{H}_{\text{Is}} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= -\frac{1}{8} N z J \operatorname{th}^2 \xi + \frac{1}{2} N \mu \bar{h} \operatorname{th} \xi. \end{aligned}$$

У результаті знову приходимо до рівняння (83) та співвідношень (84)–(86).

Контрольні запитання і література до розділів

1. Вихідні ідеї та співвідношення

- 1.1. У чому полягає основне положення квантової статистичної механіки?
- 1.2. Дві фізичні системи слабо взаємодіють між собою. Які вимоги щодо кількості частинок (ступенів вільності) і енергетичних спектрів вони мають задовольняти, щоб одна з них по відношенню до другої могла б уважатися термостатом?
- 1.3. Фізична система перебуває в рівновазі з термостатом. Як імовірності знайти систему у власних станах з певними енергіями залежать від енергії та густини станів термостата?

Література^{*}: [1] IV, 133–142 (система в термостаті, канонічний ансамбль); [2] I, 297–298 (канонічний розподіл); [6] I, 19–26 (кількість і густина станів, статистична вага); [9] I, 88 (термостат), [10] IV, 39–46 (системи в тепловому контакті); [15] I, 7–10 (система в термостаті, імовірності станів).

2. Моделі термостатів

- 2.1. Термостат являє собою систему N незалежних лінійних гармонічних осциляторів і має енергію E . Як густина станів термостата залежить від E і N при $E \rightarrow \infty$?

^{*}Числа в квадратних дужках вказують номери джерел у списку рекомендованої літератури, складеному в алфавітному порядку за прізвищами авторів, римські числа – номери розділів у книгах чи лекціях, арабські числа – номери сторінок. У круглих дужках даються стислі вказівки щодо змісту обговорюваних у відповідних місцях питань.

- 2.2. Термостат складається з N незалежних лінійних гармонічних осциляторів і має енергією E . Чому дорівнює середня енергія, що припадає на один його осцилятор?
- 2.3. Поодинокі вільні безструктурні частинки знаходяться в області у вигляді куба, на поверхні якого справджуються крайові умови Борна – Кармана. Чому дорівнюють власні значення енергії і власні функції частинки?
- 2.4. Чому дорівнює густина станів ідеального газу N однакових безструктурних частинок при великих значеннях його енергії?
- 2.5. Як температура термостата, що є ідеальним газом однакових безструктурних частинок, пов'язана з його енергією і кількістю ступенів вільності?
- 2.6. Чому середні значення енергії, що припадають на один ступінь вільності в ідеальному газі і в системі гармонічних осциляторів, не збігаються?

Література: [15] I, 10–12 (моделі термостата).

3. Статистичний оператор

- 3.1. Поясніть поняття “змішаної квантової системи”. Чи існує такий її вектор стану θ , що математичне сподівання довільної спостережувальної величини, якій відповідає оператор \hat{A} , збігається для цієї системи з квадратичною формою $\langle \theta | \hat{A} | \theta \rangle$?
- 3.2. Як у загальному випадку означається статистичний оператор змішаної системи?
- 3.3. Чому дорівнює статистичний оператор, що є квантовим аналогом статистичного розподілу Гіббса? Як за його допомогою знаходяться середні значення спостережуваль-

них величин для системи, що перебуває в рівновазі з термостатом при певній температурі?

Література: [1] I, 31–33 (чисті стани), II, 60–66 (змішані стани, матриця густини); [2] I, 288–293 (чисті та змішані стани), 293–298 (статистичний оператор); [6] I, с. 34–37 (матриця густини); [8] X, 279–287 (матриця густини); [9] I, 22–24 (чисті стани), 25–28 (змішані стани, статистичний оператор); [11] I, 30–38 (чисті та змішані стани, матриця густини, статистична матриця); [14] III, 84–86 (статистичний оператор); [15] II, 50–60 (чисті та змішані стани, матриця густини); [16] IX, 204–208 (постулати квантової статистичної механіки, ансамбль систем), 208–209 (матриця густини), 210–212 (мікроканонічний, канонічний і великий канонічний ансамблі).

4. Основні термодинамічні змінні та функції

- 4.1. Які параметри термодинамічної системи вважаються зовнішніми?
- 4.2. Чому дорівнює статистична сума системи, що перебуває в контакті з термостатом при певній температурі? Як визначаються термодинамічні функції системи через статистичну суму та її перші похідні за зовнішніми параметрами?
- 4.3. Як ентропія системи при певній температурі пов'язана з імовірностями знайти систему при цій температурі у власних станах її оператора енергії?
- 4.4. Як змінюється ентропія системи, що здійснює повільний перехід між своїми станами внаслідок слабкого зовнішнього збурення? Запишіть рівняння, яке визначає поступову зміну ентропії такої системи.

- 4.5. Наслідком яких положень квантової теорії є закон зростання ентропії?
- 4.6. Система може знаходитися в $N < \infty$ різних станах. Для якого розподілу ймовірностей цих станів її ентропія максимальна (мінімальна)?
- 4.7. Як означається інформаційна ентропія? На прикладі системи, що моделює фізичну реалізацію бітів комп'ютерної системи, поясніть, як пов'язані між собою “фізична” та інформаційна ентропії?
- 4.8. На основі принципу зростання ентропії визначте мінімальну енергію, яка вивільняється при генерації одного біта в комп'ютерній системі (обмеження Шеннона – фон Неймана – Ландауера).
- 4.9. Яка величина характеризує реакцію рівноважної системи на зміну її об'єму? Як вона пов'язана зі зміною середньої енергії системи? Який квантовий оператор можна формально поставити у відповідність тиску?

Література: [1] IV, 142–149 (зовнішні параметри, статистична сума, термодинамічні функції), 149–154 (великий канонічний ансамбль); [2] I, 299–301 (зовнішні параметри, статистична сума, термодинамічні функції); [6] I, 50–53 (ентропія), 57–62 (закон зростання ентропії); [8] II, 51–54 та XIII, 378–381 (основне кінетичне рівняння, H -теорема); [9] I, 40–44 (основне кінетичне рівняння), 101–103 (ентропія, принцип максимуму ентропії); [11] I, 38–49 (ентропія, закон зростання ентропії), III, 109 (статистична сума, термодинамічні функції); [14] III, 84–93 (статистична сума, термодинамічні функції); [15] I, 12–16 (температура, статистична сума, термодинамічні функції, тиск, оператор тиску); [16] IX, 224–227 (основне кінетичне рівняння).

5. Ідеальний бозе-газ

- 5.1. Загальна кількість частинок деякого ідеального бозе-газу вільних частинок є невизначеною. Чому дорівнюють його статистична сума та середні числа заповнення одночастинкових станів з певними енергіями?
- 5.2. Ідеальний бозе-газ містить $N < \infty$ вільних частинок з ненульовою масою спокою. Чому дорівнюють його середні числа заповнення при нульовій температурі? Низьких температурах?
- 5.3. Чому дорівнює (у контексті попереднього питання) критична температура, яка розмежовує низькі та високі температури?
- 5.4. Як означається твірна функція для статистичних сум ідеального бозе-газу, що відповідають різним кількостям його частинок у заданій області? Як за допомогою неї знайти статистичну суму такого газу з будь-якою заданою кількістю частинок N у цій області?
- 5.5. Нехай $Z(\beta, w)$ – твірна функція для статистичних сум ідеального бозе-газу. Опишіть аналітичні властивості неперервної вітки логарифма добутку $Z(\beta, w)w^{-N}$, що є дійсною на інтервалі $0 < w < 1$.
- 5.6. Як, скориставшись властивостями твірної функції $Z(\beta, w)$ та методом перевалу, знайти статистичну суму ідеального бозе-газу N частинок?
- 5.7. Чому дорівнюють середні числа заповнення одночастинкових станів ідеального бозе-газу із заданою кількістю частинок вище і нижче критичної температури?
- 5.8. Як визначається хімічний потенціал ідеального бозе-газу із заданою кількістю частинок? Який фізичний зміст він

має і чому дорівнює при температурах, нижчих за критичну?

- 5.9. У чому полягає явище бозе-ейнштейнівської конденсації? Яка частка частинок бозе-газу випадає в цей конденсат при температурах, нижчих за критичну?

Література: [1] I, 34–36 (системи тотожних частинок, симетрія хвильових функцій, числа заповнення), V, 199–207 (вироджений ідеальний бозе-газ); [2] III, 351–359 (ідеальний бозе-газ), 359–368 (бозе-ейнштейнівська конденсація); [4] III, 64–104 (метод колективних змінних для неідеального бозе-газу, бозе-рідина), 128–133 (бозе-газ твердих сфер), 91–98 та 143–146 (бозе-рідина); [6] V, 190–192 (розподіл Бозе – Ейнштейна), 192–196 (бозе-ейнштейнівська конденсація), 196–198 (термодинамічні функції виродженого бозе-газу); [7] VII, 189–192 (розподіл Бозе – Ейнштейна), 192–200 (газ фотонів), 200–203 (ідеальний квантовий газ елементарних частинок), 219–222 (вироджений бозе-газ), VIII, 235–239 (квазічастинки в ^4He); [8] IV, 89–93 (ідеальний бозе-газ), 93–98 (бозе-ейнштейнівська конденсація); [9] I, 80–84 (метод перевалу, формула Стірлінга), 92–101 та 105–106 (метод Дарвіна – Фаулера), II, 137–139 (ідеальні системи), 139–146 (ідеальні квантові гази), 165–170 та 249–254 (ідеальний бозе-газ, його термодинамічні функції, бозе-ейнштейнівська конденсація), 256–258 (неідеальний бозе-газ); [10] IX, 124–127 (бозони, розподіл Бозе – Ейнштейна), XVII, 229–242 (ідеальний бозе-газ, бозе-ейнштейнівська конденсація, рідкий He^4 , надплинність); [11] V, 180–187 (розподіл Бозе, ідеальний бозе-газ), 201–204 (вироджений бозе-газ); [12] V, 477–485 (метод перевалу, формула Стірлінга), 486–488 (метод твірних функцій); [13] Прил. 1, 249–250 та 258–259 (формула Стірлінга), 259–263 (метод перевалу); [15] I, 40–44 (ідеальний бозе-газ, конденсація Бозе – Ейнштейна); [16] IX, 213–220 (виведення розподілу Бозе з принципу максимуму ентропії), 220–224

(виведення розподілу Бозе з великого канонічного ансамблю), X, 229–236 (метод Дарвіна – Фаулера), XII, 288–298 (конденсація Бозе – Ейнштейна, термодинамічні функції бозе-газу).

6. Ідеальний фермі-газ

- 6.1. Чому дорівнюють середні числа заповнення ідеального фермі-газу з фіксованою кількістю частинок у заданому об'ємі при нульовій і ненульових температурах?
- 6.2. Запишіть рівняння для визначення хімічного потенціалу й густини внутрішньої енергії ідеального фермі-газу.
- 6.3. Як хімічний потенціал і густина внутрішньої енергії ідеального фермі-газу при достатньо низьких температурах пов'язані з густиною його одночастинкових станів?
- 6.4. Як енергія Фермі фермі-газу вільних частинок та його середня енергія при нульовій температурі виражаються через його густину?
- 6.5. Як залежить від температури електронний внесок у теплоємність нормальних металів?
- 6.6. Що означає поняття “система з важкими ферміонами”? Які сполуки відносяться до класу таких систем?

Література: [1] V, 192–198 (вироджений ідеальний фермі-газ); [4] III, 133–142 (метод колективних змінних для електронного газу); [6] V, 144–146 (розподіл Фермі – Дірака), 146–150 (вироджений електронний газ), 150–159 (елементарні збудження в електронному газі, його термодинамічні функції); [7] VII, 187–189 та 191–192 (розподіл Фермі – Дірака), 200–203 (ідеальний квантовий газ елементарних частинок), 203–211 (вироджений електронний газ), 214–219 (електрони в напівпровідниках); [8] IV, 89–93 (ідеальний фермі-газ), 100–107 (термодинамічні функції

фермі-газу, фермі-рідина); [9] II, 145–146 та 151–159 (ідеальний фермі-газ, його термодинамічні функції), 159–165 (електронний газ у металах), 213–214 (хімічний потенціал ідеального фермі-газу); [10] IX, 117–123 (ферміони, функція розподілу Фермі – Дірака), XIV, 187–206 (ідеальний фермі-газ, густина станів, термодинамічні функції, електрони провідності в металах, білі карлики, ядерна матерія), Прил. III, 312–316 (числові результати для хімічного потенціалу та інших термодинамічних функцій фермі-газу); [11] V, 179–180 (розподіл Фермі), 183–193 (ідеальний фермі-газ, вироджений електронний газ), 199–201 (релятивістський вироджений електронний газ); [15] I, 44–49 (ідеальний фермі-газ); [16] IX, 213–220 (виведення розподілу Фермі з принципу максимуму ентропії), 220–224 (виведення розподілу Фермі з великого канонічного ансамблю), XI, 248–255 (ідеальний фермі-газ, термодинамічні функції), 255–262 (білі карлики).

7. Феромагнетики

- 7.1. Покажіть, що поля магнітних моментів електронів у реальних магнетиках не спроможні зорієнтувати й утримувати ці моменти в певному напрямі аж до температур, що сягають сотень кельвінів.
- 7.2. Унаслідок якого обмеження енергія міжчастинкової взаємодії в хімічних сполуках і конденсованих середовищах суттєво залежить від взаємної орієнтації спінів наявних електронів?
- 7.3. Дайте означення обмінної взаємодії. Наведіть приклади явищ і процесів, у яких вона відіграє вирішальну роль.
- 7.4. Який вигляд має спін-залежна частина гамільтоніана магнетика в симетричній моделі Гейзенберга? XUZ -моделі?

- 7.5. У яких випадках XYZ -модель можна спростити до моделі Ізінга?
- 7.6. Наведіть нерівність Пайєрлса – Боголюбова для статистичної суми та вільної енергії. Який варіаційний принцип для вільної енергії впливає з неї?
- 7.7. У чому полягає наближення середнього поля в теорії магнетизму? Якими виразами замінюють гамільтоніани Гейзенберга, Ізінга та XYZ -моделі в цьому наближенні?
- 7.8. Яка модель середнього поля дає найкраще наближення для вільної енергії феромагнетика, який описується гамільтоніаном Гейзенберга? Ізінга? XYZ -моделі? Як знайти відповідне середнє поле?
- 7.9. Чому дорівнюють значення критичної температури для моделей Гейзенберга та Ізінга, нижче якої феромагнетик є спонтанно намагніченим?

Література: [1] X, 358–362 (моделі Гейзенберга та Ізінга); [3] I, 28–37 (моделі Ізінга та ґраткового газу), II, 40–46 (одновимірна модель Ізінга), III, 47–54 (модель середнього поля), IV, 55–66 (модель Ізінга на ґратці Бете), VII, 93–130 (метод комутуючих трансфер-матриць для моделі Ізінга на квадратній ґратці); [5] XI, 651–660 (принцип тотожності частинок), 663–667 та 671–673 (синглетний і триплетний стани двоелектронної системи), 701–707 (метод Гайтлера – Лондона); [6] VIII, 329–333 (одновимірна та двовимірна моделі Ізінга); [7] V, 141–144 (модель Ізінга в наближенні Бреґга – Вільямса), VII, 211–214 (парамагнетизм та діамагнетизм газу вільних електронів); [8] V, 151–152 (нерівність Пайєрлса), VIII, 219–222 (одновимірна модель Ізінга), 224–238 (двовимірна модель Ізінга), 238–241 (модель ґраткового газу); [9] III, 333–335 (моделі Гейзенберга та Ізінга), 349–352 (варіаційний принцип Боголюбова), 352 та 353 (наближен-

ня середнього поля), 353–356 (наближений гамільтоніан на основі першої групи Бете), 410–415 (одновимірна модель Ізінга), 415–418 (модель ґраткового газу), 418–422 (доведення варіаційного принципу Боголюбова), 423–426 (застосування варіаційного принципу Боголюбова до моделей Гейзенберга, Ізінга для антиферромагнетик, бінарного сплаву типу заміщення та ґраткового газу); [11] XIV, 541–549 (двовимірна модель Ізінга, розв’язок Онсагера); [14] I, 13–16 (ферромагнітні речовини), 17–22 (спінове впорядкування електронів, обмінна та магнітна дипольна взаємодія), 23–31 (ферромагнетик, антиферромагнетик, слабкі ферромагнетик, феримагнетик, магнітні речовини зі спіральними структурами), II, 67–73 (модель Гейзенберга), 73–83 (узагальнення моделі Гейзенберга), VI, 188–193 (варіаційний принцип Пайєрлса), 193–196 (варіаційний принцип Боголюбова), 196–201 (застосування до ізотропного ферромагнетик, метод молекулярного поля); [15] II, 59 та 81–85 (нерівність Пайєрлса – Боголюбова), V, 148–174 (перехід порядок-безлад, одновимірна та двовимірна моделі Ізінга, проблема Онсагера); [16] X, 244–246 (варіаційний принцип Пайєрлса), XVI, 361–369 (моделі Ізінга, ґраткового газу, бінарного сплаву), 369–379 (наближення Бреґга – Вільямса, Бете – Пайєрлса), 379–382 (одновимірна модель Ізінга), XVII, 383–411 (розв’язок Онсагера).

Список рекомендованої літератури

- [1] Балеску Р. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*. Т. 1. – М.: Мир, 1978. – 406 с.
- [2] Боголюбов М. М. *Лекції з квантової статистики. Питання статистичної механіки квантових систем*. – К.: Радянська школа, 1949. – 228 с. Також див.: Боголюбов Н. Н. *Избранные труды в трех томах*. Т. 2. – К.: Наукова думка, 1970, с. 287–493.
- [3] Бэкстер Р. *Точно решаемые модели в статистической механике*. – М.: Мир, 1985. – 488 с.
- [4] Вакарчук І. О. *Вступ до проблеми багатьох тіл*. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 1999. – 220 с.
- [5] Вакарчук І. О. *Квантова механіка*. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. – 872 с.
- [6] Єрмолаєв О. М., Рашба Г. І. *Вступ до статистичної фізики і термодинаміки*. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 516 с.
- [7] Затовський О. В., Сушко М. Я. *Статистична фізика і термодинаміка в задачах*. – Одеса: ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2014. – 244 с.
- [8] Исихара А. *Статистическая физика*. – М.: Мир, 1973. – 472 с.

- [9] Квасников И. А. *Термодинамика и статистическая физика. Т. 2. Теория равновесных систем. Статистическая физика.* – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 432 с.
- [10] Киттель Ч. *Статистическая термодинамика.* – М.: Наука, 1977. – 336 с.
- [11] Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Ч. 1.* – М.: Наука, 1976. – 584 с.
- [12] Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. *Методы теории функций комплексного переменного.* – М.: Наука, 1973. – 736 с.
- [13] Свешников А. Г., Тихонов А. Н. *Теория функций комплексной переменной.* – М.: Наука, 1974. – 319 с.
- [14] Тябликов С. В. *Методы квантовой теории магнетизма.* – М.: Наука, 1975. – 527 с.
- [15] Фейнман Р. *Статистическая механика. Курс лекций.* – М.: Мир, 1978. – 408 с.
- [16] Хуанг К. *Статистическая механика.* – М.: Мир, 1966. – 520 с.

Предметний покажчик*

- Ансамбль змішаний 15, 16
– чистий 15
- Антисиметричність переставна
хвильової функції 44, 45
- Біт 22
- Взаємодія магнітна дипольна 44
– обмінна 44, 48
- Густина станів ідеального фермі-газу 38, 41
– – термостата 8
- Демон Максвелла 14
- Енергія вільна ідеального бозе-газу 33, 34
– – – фермі-газу 37
– генерації біта інформації 24
– магнітна дипольна 44
– обмінна 48
– Фермі 38
- Ентропія інформаційна 23
– Шеннона 23
– – носія інформації 24
- Закон зростання ентропії 20
- Імовірність переходу між станами 20, 21
– стану системи, яка перебуває в тепловій рівновазі з термостатом 6, 8, 16
- Інтеграл перекриття 46
- Коефіцієнт Зоммерфельда 42
- Конденсат бозе-ейнштейнівський 36
– –, енергія частинок 36
– –, кількість частинок 29, 36
- Матриця густини 16
- Метод Дарвіна – Фаулера 29
– перевалу 32
- Модель Ізінга 50, 59
– носія інформації комп'ютера 22–24
– XYZ 49, 56–59
- Намагніченість спонтанна 43, 58
- Обмеження Шеннона – фон Неймана – Ландауера 24
- Параметр обмінної взаємодії 48
- Потенціал хімічний ідеального бозе-газу 34, 35
– – – фермі-газу 38, 41
- Правило золоте Фермі 21
- Рівень Фермі 38
- Рівняння основне кінетичне 20
- Розв'язок Онсагера 50
- Система квантова змішана 14
- Сподівання математичне спостережувальної величини 14–16
- Стала обмінної взаємодії 50
- Стан змішаний 14–16
– синглетний двоелектронної системи 45, 46
– триpletний – – 45, 46
– чистий 15

*Цей покажчик включає терміни й поняття, що безпосередньо не відображені в назвах тем, перелічених у змісті.

- Ступінь інтеграції бітів максимальний 25
- Сума статистична 16, 18
- – ідеального бозе-газу 28–30, 33
 - – магнетика 50
 - – системи незалежних підсистем 18
- Температура 17
- бозе-ейнштейнівської конденсації 35
 - Кюрі 43, 44
- Теплоємність ідеального фермі-газу 41, 42
- при сталому об'ємі 26
- Термостат, властивості загальні 7
- , густина станів 8
- Тиск 18
- , оператор 26
- Тотожність електронів 48
- Умови крайові Борна – Кармана 11, 12, 27, 40
- сильна і слабка для бозе-газу 28, 29, 34
- Ферміони важкі 43
- Числа заповнення 27
- – середні ідеального бозе-газу 28, 33, 34
 - – – – фермі-газу 37, 38

Навчальне видання

Адамян Вадим Мовсесович
Сушко Мирослав Ярославович

ОСНОВИ КВАНТОВОЇ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

Конспект лекцій

За редакцією авторів

Підп. до друку 30.06.2020. Формат 60x84/16.

Умов.-друк.арк. 4,3. Тираж 100.

Зам. № 2104.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №4215 від

22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел. (048) 723-28-39. E-mail: druk@onu.edu.ua