Когерентные члены статистических сумм

Якубовский Е.Г.

e-mail yakubovski@rambler.ru

При рассеянии электрона на двух отверстиях он может одновременно проходить через оба отверстия и появляется интерференционная картина. Если измерить через какое отверстие прошел электрон, то интерференции не будет. Электрон в многоэлектронном атоме может находиться с определенной вероятностью на произвольном уровне, но если произойдет излучение, то его уровень фиксирован. При вычислении статистической суммы положение электрона неизвестно и электрон может находиться на двух или более уровнях. Произведя измерение энергии электрона, получаем одно значение энергии электрона, т.е. помещаем его на один уровень энергии. При этом надо соответственно описывать статистическую сумму. Если такое описание статистической суммы справедливо, то имеются частоты, при которых подынтегральное выражение для плотности энергии равно бесконечности. Такие частоты являются резонансными. При этом можно добиться, что знаменатель подынтегрального выражения будет положителен.

Каноническая статистическая сумма определяется по формуле

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i); \beta = 1/T \ .$$

Тогда вероятность электрона иметь энергию E_k равна

$$P_k = \frac{\exp(-\beta E_k)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)};$$

При этом сумма вероятностей равна единице. Среднее по ансамблю значение энергии равно

$$< E >= \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{E_i \exp(-\beta E_i)}{Z} = -\sum_i \frac{\frac{\partial}{\partial \beta}\exp(-\beta E_i)}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z\,.$$

Но в многоэлектронном атоме возможно существование электрона на двух или более уровнях, поэтому каноническую статистическую сумму надо записывать в виде

$$Z = \sum_{i_1=1}^{N} \{\exp(-\beta E_{i_1}) + \sum_{i_2=1}^{N} [\exp(-\beta E_{i_1 i_2}) + \ldots + \sum_{i_N=1}^{N} \exp(-\beta E_{i_1 i_2 \ldots i_N})]\}$$

Где величина i_N квантовые числа каждого из N электронов, $E_{i_1 i_2} = \int \psi_2^* \psi_1^* \widehat{H} \psi_1 \psi_2 d^3x / \int \psi_2^* \psi_1^* \psi_1 \psi_2 d^3x$. Аналогичная формула справедлива и для бесконечного количества частиц с энергией E_{i_N}. Свободная энергия F определяется по формуле см. [1]

$$Z = \exp(-\beta F)\,.$$

Откуда имеем выражение для свободной энергии

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta}\,.$$

Имеются следующие формулы для среднего по ансамблю $< E >$ энергии и теплоемкости c_V

$$< E >= \frac{\partial \beta F}{\partial \beta}$$

$$c_V = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, T = 1/\beta$$

Свободная энергия, приходящая на единицу объема, определяется по формуле см. [1]

$$\frac{F}{V} = kT \iiint \ln\{1 - \exp[-\varepsilon(\mathbf{k}_1)/k_B T]\} d^3 k_1$$

С учетом дополнительного члена, формула выглядит таким образом

$$\frac{F}{V} = kT\iiint \ln\{1 - \exp[-\varepsilon(\mathbf{k}_1)/k_B T]\frac{2d^3k_1}{(2\pi)^3} -$$

$$-\iiiint\!\!\iint .V\exp[-\varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)/k_B T]\frac{2d^3k_2}{(2\pi)^3}\frac{2d^3k_1}{(2\pi)^3} - ..\} +$$

$$+\iiint [\varepsilon(\mathbf{k}_1) + \varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2) - \varepsilon(\mathbf{k}_1)]\frac{2d^3k_1}{(2\pi)^3}$$

Где имеем $\varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2) = \sqrt{(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)^2}$, волновые числа складываются как векторы, т.е. учитывается интерференция, при которой энергия или почернение экрана переменно. В данной формуле учтена нулевая энергия частиц.

Для средней по ансамблю $< E >$ энергии

$$\frac{< E >}{V} = \iiint \frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1)\exp[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1)}{k_B T}] + V\iiint \varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)\exp[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)}{k_B T}]\frac{2d^3k_2}{(2\pi)^3} + ...}{1 - \exp[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1)}{k_B T}] - V\iiint .\exp[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)}{k_B T}]\frac{2d^3k_2}{(2\pi)^3} - ...} \times$$

$$\times\frac{2d^3k_1}{(2\pi)^3} = \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 c^3}\iiint \frac{c_0(\mathbf{x}_1) + V\frac{k_B^3 T^3}{\hbar^3 c^3}c_1(\mathbf{x}_1) + ...}{1 - d_0(\mathbf{x}_1) - V\frac{k_B^3 T^3}{\hbar^3 c^3}d_1(\mathbf{x}_1) - ...}\frac{2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3} = \qquad .(1)$$

$$= \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 c^3}\iiint[-\varepsilon(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_n) + \sum_n \frac{A_n(\mathbf{x}_1)}{V - B_n(\mathbf{x}_1)}]\frac{2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3}$$

Где величина $A_n(x_1, x_2, x_3)$ возможно комплексная. В интеграле сделали замену переменных $\hbar k_l c / k_B T = x_l$. Все коэффициенты $c_n(\mathbf{x}_1), d_n(\mathbf{x}_1)$ положительны.

Для разложения дроби на сумму простых дробей, необходимо, чтобы степень числителя, была меньше степени знаменателя, при равенстве степеней числителя и знаменателя, необходимо выделить постоянное слагаемое к дроби. Член $\varepsilon(\mathbf{k}_1,...,\mathbf{k}_n)$ соответствует энергии нулевых уровней энергии и получается из теоремы о среднем значении интеграла

$$\iiint...\iiint \ \varepsilon(\mathbf{k}_1,...,\mathbf{k}_N)\exp[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1,...,\mathbf{k}_N)}{k_B T}]\frac{2d^3k_2}{(2\pi)^3}...\frac{2d^3k_N}{(2\pi)^3}=$$

$$=\varepsilon(\mathbf{k}_1,\mathbf{p}_2...,\mathbf{p}_N)\iiint...\iiint \ .\exp[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}_1,...,\mathbf{k}_N)}{k_B T}]\frac{2d^3k_2}{(2\pi)^3}...\frac{2d^3k_N}{(2\pi)^3}=$$

При усреднении по достаточно большому объему энергия нулевых уровней энергии и член, полученный из среднего значения интеграла сокращаются и их сумма равна нулю. Тогда константа, приводящая к бесконечности энергии, сокращается.

Причем в числителе и знаменателе дроби может иметься как бесконечное, так и конечное число членов. При больших температурах и больших объемах ряд может оказаться расходящимся в числителе при условии $V > V_1(\mathbf{k}_1,T)$, а в знаменателе при условии $V > V_2(\mathbf{k}_1,T)$. При этом знаменатель переходит через ноль, при условии $V = B_n(x_1,x_2,x_3)$, что означает бесконечность подынтегрального выражения и такие состояния являются резонансными. Но используя четное количество членов знаменателя, получим положительный знаменатель. Резонансные волновые числа определяются из равенства $V = B_n(x_1,x_2,x_3)$. В резонансе решение образует интеграл от обобщенной функции. Но имеется предел при бесконечном объеме и при очень малом объеме.

Реликтовое излучение имеет распределение энергии Планка. Распределение энергии реликтового излучения определяется температурой $T = 2.725°K$. Решение при произвольном объеме определяется интегралами (1). Согласно формуле (1) энергия реликтового излучения бесконечного объема нулевая.

Покажем, что, если не выделять постоянное слагаемое из дроби, получим отрицательное значение средней энергии вакуума плюс, не учтенный член нулевого порядка, приводящий к бесконечности энергии реликтового излучения. При использовании конечного большого объема энергия реликтового излучения равна

$$\frac{<E>}{V}=-\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3c^3}\iiint\lim_{n\to\infty}\frac{c_n(\mathbf{x}_1)+\frac{\hbar^3c^3}{Vk_B^3T^3}c_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}{d_n(\mathbf{x}_1)+\frac{\hbar^3c^3}{Vk_B^3T^3}d_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}\frac{2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3}$$

Причем энергия на единицу объема волнового числа равна

$$\frac{<E>}{V}=-\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3c^3}\lim_{n\to\infty}\frac{c_n(\mathbf{x}_1)+\frac{\hbar^3c^3}{Vk_B^3T^3}c_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}{d_n(\mathbf{x}_1)+\frac{\hbar^3c^3}{Vk_B^3T^3}d_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}\frac{2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3}=$$

$$=-\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3c^3}\lim_{n\to\infty}\frac{c_n(\mathbf{x}_1)+\frac{0.01}{VT^3}c_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}{d_n(\mathbf{x}_1)+\frac{0.01}{VT^3}d_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}\frac{2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3}= \quad . (2)$$

$$=-\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3c^3}\lim_{n\to\infty}\frac{c_n(x)+\Delta c_n(\mathbf{x}_1)+...}{d_n(x)+\Delta d_{n-1}(\mathbf{x}_1)+...}\frac{2x^2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3}=$$

$$=-\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3c^3}[\lim_{n\to\infty}\frac{c_n(x)}{d_n(x)}\frac{2x^2d^3x}{(2\pi)^3}+\lim_{n\to\infty}\Delta c_n(\mathbf{x}_1)\frac{2d^3\mathbf{x}_1}{(2\pi)^3}]$$

Получен результат, что спектр излучения реликтового излучения пропорционален четвертой степени температуры, причем от волнового числа он зависит по закону $-\lim\limits_{n\to\infty}\frac{c_n(x)}{d_n(x)}<0$.

Но энергия вычисленная таким образом содержит отрицательные уровни средней энергии и является не правильным, так как содержит бесконечные значения нулевого уровня энергии. Поэтому расчет энергии при бесконечном объеме по формуле (2) не справедлив.

Считать надо по формулам (1) для конечных объемов измеряемой энергии, причем эти объемы должны быть таковы, чтобы средняя энергия была положительна. При этом занимаемый объем может быть большим, так как нули знаменателя определяются из формулы

$$1-d_0(\mathbf{x}_1)-V\frac{k_B^3T^3}{\hbar^3c^3}d_1(\mathbf{x}_1)-...=\prod_n\,[V-B_n(\mathbf{x}_1)].$$

При этом $B_n(\mathbf{x}_1)$ являются малыми, так как член в знаменателе с нулевой степенью объема мал, при условии, когда объем с наивысшей степенью имеет коэффициент 1. Значения $B_n(\mathbf{x}_1)$ окажутся комплексными, с комплексно сопряженным значением, а действительных малых значений $B_n(\mathbf{x}_1)$ надо учитывать четное количество. Полином знаменателя должен быть четной степени в зависимости от объема. При большом объеме числитель просуммированных дробей

$$\sum_n\,\frac{A_n(\mathbf{x}_1)}{V-B_n(\mathbf{x}_1)}=\frac{D_0(\mathbf{x}_1)+...+V^{n-1}D_{n-1}(\mathbf{x}_1)}{\prod_n\,[V-B_n(\mathbf{x}_1)]}$$

окажется положительным, так как к величине $c_0(\mathbf{x}_1)+V\frac{k_B^3T^3}{\hbar^3c^3}c_1(\mathbf{x}_1)+...$ прибавится положительная величина

$$[-1+d_0(\mathbf{x}_1)+V\frac{k_B^3T^3}{\hbar^3c^3}d_1(\mathbf{x}_1)...]c_N(\mathbf{x}_1)/d_N(\mathbf{x}_1)$$

Это определит положительное значение каждой дроби в интеграле при большом объеме. В результате величина средней энергии большого объема окажется положительной.

В случае полиномов конечной, нечетной степени по величине объема, средняя энергия большого объема может оказаться отрицательной и тогда полость, моделирующая черное тело не может иметь произвольный объем. Это может случиться с конечным числом частиц, эти случаи надо описывать по-другому. В частности, объем полости может быть разбит на несколько не зависимых объемов.

Литература

1. Р.Фейнман Статистическая механика. Курс лекций. Перевод с английского Н.М. Плакиды и Ю.Г. Рудого. Под редакцией профессора Д.Н. Зубарева. М.: Мир 1975г.