

**КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ
ГИББСА КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ
(примеры решения задач. продолжение)**

ЗАДАЧА 1

КЛАССИЧЕСКИЙ УЛЬТРАРЕЛЯТИВИСТСКИЙ ГАЗ

$$\varepsilon = c\sqrt{(mc)^2 + \mathbf{p}^2}$$

ε – энергия релятивистской частицы,

m – масса частицы,

$\mathbf{p}$ – импульс частицы,

$(|\mathbf{p}_i| \gg mc)$ – ультрарелятивистская область,

$\varepsilon = c|\mathbf{p}_i|$ – энергия ультрарелятивистской частицы,

Гамильтониан ультрарелятивистского классического идеального газа

$$H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} c|\mathbf{p}_i|. \quad (1)$$

Здесь c – скорость света, N – число частиц, $\mathbf{p}_i$ – импульс i частицы $(\mathbf{p}_i = x^0 p_{ix} + y^0 p_{iy} + z^0 p_{iz})$ ($i = 1, 2, \dots, N$), p_{ix} , p_{iy} , p_{iz} – декартовы проекции импульса i частицы $(-\infty < p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} < \infty)$, $\mathbf{q}_i$ – радиус-вектор i частицы $(\mathbf{q}_i = x^0 q_{ix} + y^0 q_{iy} + z^0 q_{iz})$, q_{ix} , q_{iy} , q_{iz} – декартовы проекции радиус-вектора i частицы $(0 \leq q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} \leq L)$. Последнее неравенство означает, что все частицы идеального газа двигаются в кубическом сосуде, ребро которого равно L .

Расчёт статистического интеграла

Явный вид гамильтониана идеального газа (1) позволяет провести расчёт статистического интеграла Z по формуле

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (2)$$

Здесь h – постоянная имеющая размерность действия. Область интегрирования в интеграле (2) определяется неравенствами

$$\begin{cases} 0 \leq q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} \leq L \\ -\infty < p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} < \infty \end{cases}. \quad (3)$$

Подстановка гамильтониана (1) в статистический интеграл (2) позволяет представить статистический интеграл Z (2) в виде

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{i=N} c|\mathbf{p}_i|\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (4)$$

Поскольку подинтегральная функция в (4) не зависит от $\mathbf{q}_i$, то интегрирование по этой переменной приводит к следующему выражению

$$\int d^3 \mathbf{q}_i = \int_{q_{ix}=0}^{q_{ix}=L} \int_{q_{iy}=0}^{q_{iy}=L} \int_{q_{iz}=0}^{q_{iz}=L} dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} = L^3 = V.$$

Теперь статистический интеграл (4) имеет следующей вид

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{i=N} c |\mathbf{p}_i|\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{p}_i. \quad (5)$$

Последний интеграл (5) может быть представлен как трёхмерный интеграл в степени N

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\int \exp\left(-\frac{c |\mathbf{p}|}{k_B T}\right) d^3 \mathbf{p} \right)^N. \quad (6)$$

Взять интеграл $\int \exp\left(-\frac{c |\mathbf{p}|}{k_B T}\right) d^3 \mathbf{p}$ можно в сферической системе координат, полагая

$d^3 \mathbf{p} = 4\pi p^2 dp$ и выполняя 2 раза интегрирование по частям

$$\int \exp\left(-\frac{c |\mathbf{p}|}{k_B T}\right) d^3 \mathbf{p} = \int_{p=0}^{p=\infty} \exp\left(-\frac{c p}{k_B T}\right) 4\pi p^2 dp = 2 \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3.$$

Это позволяет представить статистический интеграл Z (6) в виде

$$Z = \frac{(4\pi V)^N}{h^{3N} N!} \left(2 \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \right)^N. \quad (7)$$

Явное выражение статистического интеграла (7) дает возможность рассчитать термодинамические потенциалы и получить уравнение состояния для идеального газа.

Расчёт внутренней энергии U

Внутренняя энергия U в состоянии термодинамического равновесия может быть рассчитана по формуле

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (8)$$

Подстановка выражения для статистического интеграла Z (7) в формулу (8) позволяет найти внутреннюю энергию идеального ультрарелятивистского газа

$$U = 3Nk_B T. \quad (9)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального ультрарелятивистского газа U (9) отличается от выражения внутренней энергии нерелятивистского идеального классического газа

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

Расчёт свободной энергии

Свободная энергия F в состоянии термодинамического равновесия может быть рассчитана по формуле

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (9)$$

Подстановка выражения для статистического интеграла Z (7) в формулу (9) позволяет найти свободную энергию

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{(4\pi V)^N}{h^{3N} N!} \left(2 \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \right)^N \right) = -Nk_B T \ln \left(\frac{(4\pi V)}{h^3} \left(2 \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \right) \right) + k_B T \ln(N!). \quad (10)$$

Уравнение состояния

Поскольку в состоянии термодинамического равновесия давление $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, то выражение для свободной энергии F (10) позволяет найти давление для идеального газа

$$P = \frac{Nk_B T}{V}$$

и получить уравнение состояния для идеального газа.

$$PV = Nk_B T . \quad (11)$$

Таким образом, уравнение состояния идеального ультрарелятивистского газа совпадает с уравнением Менделеева-Клапейрона.

ЗАДАЧА 2

В рамках канонического ансамбля Гиббса классических систем построить термодинамику газа из жёстких диполей в однородном электрическом поле.

Вспомним гамильтониан жёсткой двухатомной свободной молекулы

$$H(\mathbf{P}, P_\theta, P_\varphi, \theta, E) = \left(\frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\varphi^2 \right) \right).$$

Обобщённые координаты и обобщённые жёсткой молекулы

θ, φ – углы, задающие ориентацию жёсткой молекулы в пространстве, $\mathbf{R}$ – радиус-вектор центра инерции диполя, P_θ, P_φ – соответствующие обобщённые импульсы, характеризующие вращение диполя, $\mathbf{P}$ – импульс центра инерции диполя.

Гамильтониан жёсткого диполя в однородном электрическом поле

Однородное электрическое поле напряжённости E направлено вдоль оси z .

$$H(\mathbf{P}, P_\theta, P_\varphi, \theta, E) = \left(\frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\varphi^2 \right) - bE \cos(\theta) \right).$$

1. Гамильтониан газа из жестких диполей в однородном электрическом поле

Однородное электрическое поле напряжённости E направлено вдоль оси z . В этом случае гамильтониан газа из жёстких диполей имеет вид

$$H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}, \theta_i, E) = \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{1}{2M} \mathbf{P}_i^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_{\theta_i}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} P_{\varphi_i}^2 \right) - bE \cos(\theta_i) \right). \quad (1)$$

Здесь M – масса диполя, $b = q \cdot l$ – дипольный момент молекулы, l – расстояние между зарядами диполя (размер молекулы), q – заряд в диполе, μ – приведённая масса диполя, θ_i, φ_i – углы в сферической системе координат, задающие направление оси i диполя, $\mathbf{P}_i$ – импульс поступательного движения i диполя, $P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}$ – обобщённые импульсы i диполя, задающие вращательное движение диполя, N – число диполей в газе. Для дальнейшей работы удобно представить гамильтониан $H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}, \theta_i, E)$ (1) в виде суммы

$$H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}, \theta_i, E) = \sum_{i=1}^{i=N} H_i, \text{ где} \\ H_i = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_i^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_{\theta_i}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} P_{\varphi_i}^2 \right) - bE \cos(\theta_i). \quad (2)$$

2. Статистический интеграл Z для газа из жестких диполей в однородном электрическом поле

Статистический интеграл Z имеет вид

$$Z = \frac{1}{h^{5N} N!} \int \exp \left(-\frac{H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}, \theta_i, E)}{k_B T} \right) \prod_i^N d^3 \mathbf{R}_i d^3 \mathbf{P}_i d\theta_i d\varphi_i dP_{\theta_i} dP_{\varphi_i}. \quad (3)$$

где

$\mathbf{R}_i = x^0 R_{ix} + y^0 R_{iy} + z^0 R_{iz}$ – радиус-вектор центра инерции i молекулы,

$\mathbf{P}_i = x^0 P_{ix} + y^0 P_{iy} + z^0 P_{iz}$ – импульс i молекулы.

Область интегрирования в статистическом интеграле $\mathbf{Z}$ задаётся неравенствами

$$\begin{cases} -\infty \leq P_{ix}, P_{iy}, P_{iz}, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i} \leq \infty \\ 0 \leq R_{ix}, R_{iy}, R_{iz} \leq L \\ 0 \leq \theta_i \leq \pi, 0 \leq \varphi_i \leq 2\pi \end{cases} \quad (4)$$

Здесь L – размер сосуда, в котором движутся молекулы. Подстановка гамильтониана $H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}, \theta_i, E) = \sum_{i=1}^N H_i$ в выражение для статистического интеграла $\mathbf{Z}$ позволяет представить статистический интеграл в виде произведения интегралов

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{h^{5N} N!} \prod_i^N \int \exp\left(-\frac{H_i}{k_B T}\right) d^3 \mathbf{R}_i d^3 \mathbf{P}_i d\theta_i d\varphi_i dP_{\theta_i} dP_{\varphi_i}. \quad (5)$$

Поскольку подынтегральные функции

$$\exp\left(-\frac{H_i}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2M} \mathbf{P}_i^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_{\theta_i}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} P_{\varphi_i}^2 \right) - bE \cos(\theta_i) \right)\right), \quad (6)$$

входящие в произведение интегралов, одинаковы и отличаются только индексом i , а пределы интегрирования (4) у всех интегралов, входящих в произведение (5), одинаковы, то произведение $\prod_i^N$ интегралов (5) можно представить как

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{h^{5N} N!} \left(\int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{P}, P_{\theta}, P_{\varphi}, \theta, E)}{k_B T}\right) d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{P} d\theta d\varphi dP_{\theta} dP_{\varphi} \right)^N, \quad (7)$$

где

$$H(\mathbf{P}, P_{\theta}, P_{\varphi}, \theta, E) = \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_{\varphi}^2 \right) - bE \cos(\theta), \quad (8)$$

а область интегрирования в (7) задаётся неравенствами (4). Это позволяет представить статистический интеграл (7) в виде произведения $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{u0} \mathbf{Z}'$, где

$$\mathbf{Z}_{u0} = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int \exp\left(-\frac{\mathbf{P}^2}{2Mk_B T}\right) d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{P} \right)^N, \quad (9)$$

$$\mathbf{Z}' = \left(\frac{1}{h^2} \int \exp\left(-\frac{1}{2\mu l^2 k_B T} \left(P_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_{\varphi}^2 \right) + \frac{bE \cos(\theta)}{k_B T}\right) d\theta d\varphi dP_{\theta} dP_{\varphi} \right)^N, \quad (10)$$

Здесь $\mathbf{Z}_{u0} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{\frac{3N}{2}}$ – статистический интеграл идеального газа точечных молекул, величина $\mathbf{Z}'$ равна

$$\mathbf{Z}' = \left(\frac{8\pi^2 \mu l^2 k_B T}{h^2} \right)^N \left(\frac{sh\left(\frac{bE}{k_B T}\right)}{\left(\frac{bE}{k_B T}\right)} \right)^N. \quad (11)$$

Множитель $\left(\frac{8\pi^2 \mu l^2 k_B T}{h^2}\right)$ – статистический интеграл ротатора. Таким образом, статистический интеграл $\mathbf{Z}(E)$ газа из жёстких диполей в электрическом поле имеет вид

$$\mathbf{Z}(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{8\pi^2 \mu l^2 k_B T}{h^2}\right)^N \left(\frac{\text{sh}\left(\frac{bE}{k_B T}\right)}{\left(\frac{bE}{k_B T}\right)}\right)^N \quad (12)$$

И позволяет найти термодинамические потенциалы по стандартным формулам. свободную энергию

$$F = -k_B T \ln(\mathbf{Z}),$$

энтропию

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T},$$

внутреннюю энергию

$$U = \frac{k_B T^2}{\mathbf{Z}} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial T}$$

и другие потенциалы.

3. Расчёт электрического дипольного момента газа

Для расчёта электрического дипольного момента газа в электрическом поле воспользуемся соотношением

$$TdS = dU + pdV. \quad (13)$$

Здесь U – внутренняя энергия газа при отсутствии электрического поля. Внутренняя энергия газа U_E при наложении электрического поля $\mathbf{E}$ связана с U известным соотношением

$$U_E = U - (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}), \quad (14)$$

где $\mathbf{P}$ – дипольный момент газа. Откуда

$$U = U_E + (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}).$$

Теперь

$$dU = dU_E + (\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}). \quad (15)$$

Подстановка dU (15) в (13) позволяет найти dU_E

$$dU_E = TdS - pdV - (\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}). \quad (16)$$

Последняя формула (16) позволяет найти $\mathbf{P}$ – дипольный момент газа. Для этого воспользуемся определением свободной энергии F

$$F = U - TS. \quad (17)$$

При включении электрического поля $\mathbf{E}$ определение (17) для свободной энергии $F(\mathbf{E})$ следует изменить

$$F(\mathbf{E}) = U_E - TS. \quad (18)$$

Соотношение (18) позволяет найти $dF(\mathbf{E})$

$$dF(\mathbf{E}) = dU_E - TdS - SdT. \quad (19)$$

Подстановка dU_E (16) формулу (19) позволяет получить для $dF(\mathbf{E})$ условие

$$dF(\mathbf{E}) = -SdT - pdV - (\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}). \quad (20)$$

Последняя формула позволяет представить дипольный момент системы как

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial F(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}}, \quad (21)$$

где $F(\mathbf{E})$ – свободная энергия

$$F(\mathbf{E}) = -k_B T \ln(Z(\mathbf{E})). \quad (22)$$

Формулы (22) и (12) позволяет найти свободную энергию газа в электрическом поле, направленном вдоль оси z

$$F(E) = -k_B T \ln \left[\frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{8\pi^2 \mu l^2 k_B T}{h^2} \right)^N \left(\frac{\text{sh}\left(\frac{bE}{k_B T}\right)}{\left(\frac{bE}{k_B T}\right)} \right)^N \right]. \quad (23)$$

Поскольку электрическое поле направлено вдоль оси z, то составляющая дипольного момента P_z вдоль оси z равна

$$P_z = N k_B T \frac{\partial}{\partial E} \ln \left(\frac{\text{sh}\left(\frac{bE}{k_B T}\right)}{\left(\frac{bE}{k_B T}\right)} \right). \quad (24)$$

Дипольный момент газа можно окончательно пре представить в виде

$$P_z = N b \frac{x \text{ch}(x) - \text{sh}(x)}{x \text{sh}(x)}, \quad (25)$$

где $x = \frac{bE}{k_B T}$. Ниже представлен график функции $P_z / (Nb)$ от величины x .

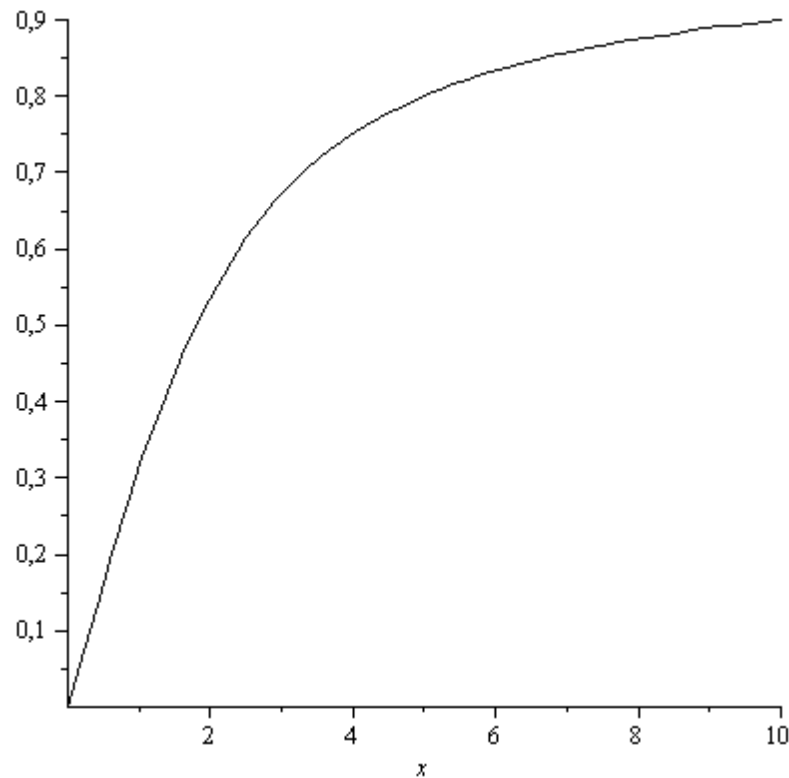


Рис. 1

Зависимость безразмерной величины $P_z / (Nb)$ от безразмерного параметра x .

Анализ приведённой зависимости показывает, что при больших напряжённостях электрического поля $x \gg 1$ ($bE \gg k_B T$) дипольный момент системы P_z перестаёт возрастать при увеличении напряжённости электрического поля E .

4. Расчёт внутренней энергии U

Внутренняя энергия может быть найдена по формуле

$$U = \frac{k_B T^2}{Z(E)} \frac{\partial Z(E)}{\partial T}. \quad (26)$$

Подстановка статистического интеграла $Z(E)$ (12) позволяет представить внутреннюю энергию в виде

$$U = \frac{7N}{2} k_B T - NbE \operatorname{cth} \left(\frac{bE}{k_B T} \right). \quad (27)$$

5. Расчёт теплоёмкости C_v

Теплоёмкость C_v может быть найдена по формуле $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$.

Дифференцирование внутренней энергии U (27) по температуре T позволяет получить следующее выражение для теплоёмкости

$$C_v = Nk_B \left(\frac{7}{2} + x^2 \left(1 - \operatorname{cth}^2(x) \right) \right), \quad (28)$$

где $x = \frac{bE}{k_B T}$. Ниже приведён график зависимости безразмерной величины $C_v / (Nk_B)$ от безразмерного параметра x .

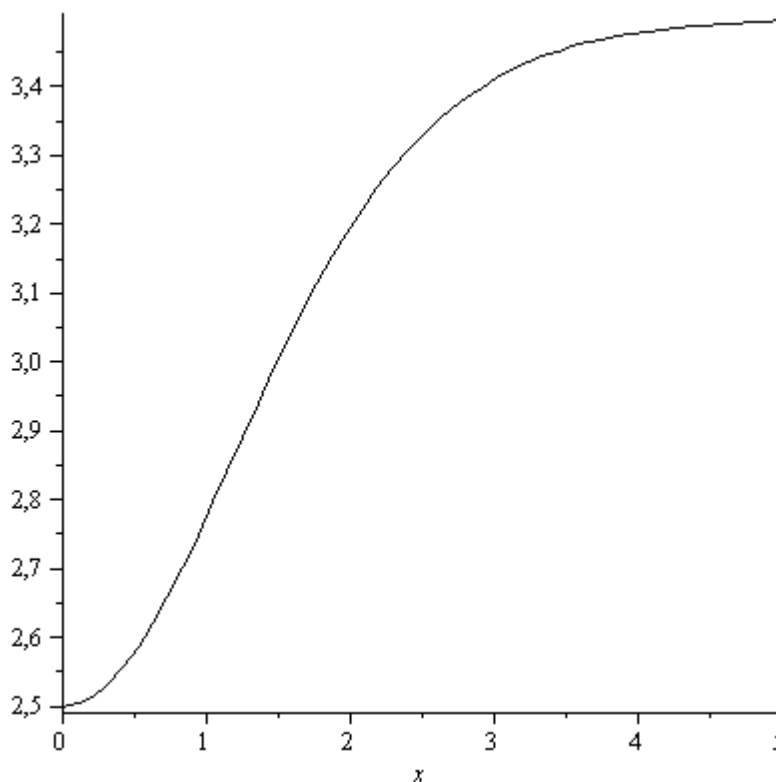


Рис. 2.

Зависимости безразмерной величины $C_v / (Nk_B)$ от безразмерного параметра x .

Анализ полученной зависимости (см. рис.2) показывает, что при возрастании электрического поля величина $C_v / (Nk_B)$ монотонно возрастает от 2.5 до 3.5.

6. Свободная энергия F в сильном электрическом поле

Формула (23)

$$F(E) = -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{8\pi^2 \mu l^2 k_B T}{h^2} \right)^N \left(\frac{\text{sh} \left(\frac{bE}{k_B T} \right)}{\left(\frac{bE}{k_B T} \right)} \right)^N \right)$$

позволяет рассчитать свободную энергию в произвольном электрическом поле. Если напряжённость электрического поля равна нулю ($E = 0$), то свободная энергия F_0 равна

$$F_0 = -k_B T \ln(Z_0), \quad \text{где} \quad (29)$$

$$Z_0 = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{8\pi^2 \mu l^2 k_B T}{h^2} \right)^N \quad (30)$$

статистический интеграл газа жёстких молекул, когда напряжённость электрического поля равна нулю. Формула для свободной энергии $F(E)$ позволяет представить эту энергию в виде

$$F(E) = F_0 - N k_B T \ln \left(\frac{\text{sh} \left(\frac{bE}{k_B T} \right)}{\left(\frac{bE}{k_B T} \right)} \right). \quad (31)$$

Таким образом, изменение свободной энергии газа при включении электрического поля равно

$$F(E) - F_0 = -N k_B T \ln \left(\frac{\text{sh} \left(\frac{bE}{k_B T} \right)}{\left(\frac{bE}{k_B T} \right)} \right). \quad (32)$$

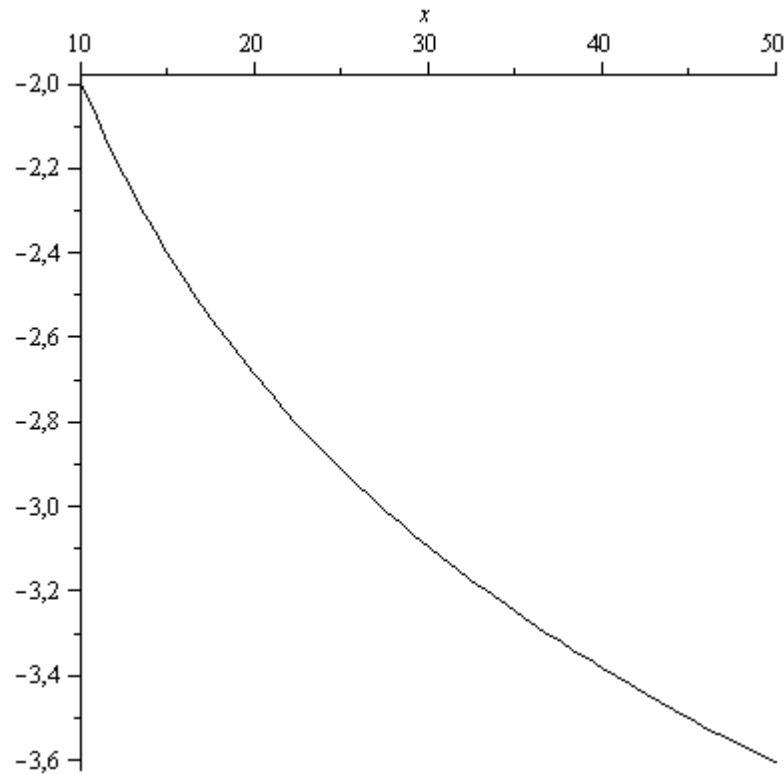


Рис. 3.

На рис. 3 представлена зависимость изменения энтропии ΔS газа жёстких диполей при включении сильного электрического поля ($bE \gg k_B T$, $x \gg 1$).

Поскольку энтропия может быть найдена по формуле $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, то изменение энтропии ΔS газа жёстких молекул при включении электрического поля может быть найдено по формуле

$$\Delta S = \frac{\partial}{\partial T} \left(N k_B T \ln \left(\frac{\operatorname{sh} \left(\frac{bE}{k_B T} \right)}{\left(\frac{bE}{k_B T} \right)} \right) \right). \quad (33)$$

Это изменение энтропии ΔS (33) можно также представить в виде

$$\Delta S = N k_B \left(x - \ln(2) - \ln(x) + 1 - x \frac{ch(x)}{sh(x)} \right), \quad (34)$$

где $x = \frac{bE}{k_B T}$. На рис. 3 представлена зависимость изменения энтропии ΔS газа жёстких

диполей при включении сильного электрического поля ($bE \gg k_B T$, $x \gg 1$). Анализ этой зависимости показывает, что в сильных полях происходит уменьшение энтропии. Это объясняется тем, что в таких полях диполи выстраиваются вдоль силовых линий электрического поля, и в системе исчезает вращательное тепловое движение молекул (система молекул становится более “упорядоченной”).

ТЕОРЕМА.

Если все частицы вещества подчиняются законам классической физики, то в состоянии термодинамического равновесия при наложении статического магнитного поля магнитный момент вещества равен нулю.

(В классической физике намагниченность вещества равна нулю)

Для расчёта намагниченности вспомним термодинамику.

1. Магнитный момента вещества

Для расчёта магнитного дипольного момента вещества в магнитном поле воспользуемся соотношением

$$TdS = dU + pdV. \quad (1)$$

Здесь U – внутренняя энергия при отсутствии магнитного поля. Внутренняя энергия U_H при наложении магнитного поля $\mathbf{H}$ связана с U известным соотношением

$$U_H = U - (\mathbf{P} \cdot \mathbf{H}), \quad (2)$$

где $\mathbf{P}$ – магнитный момент системы. Откуда

$$U = U_H + (\mathbf{P} \cdot \mathbf{H}).$$

Теперь

$$dU = dU_H + (\mathbf{P} \cdot d\mathbf{H}). \quad (3)$$

Подстановка dU (3) в (1) позволяет найти dU_H

$$dU_H = TdS - pdV - (\mathbf{P} \cdot d\mathbf{H}). \quad (4)$$

Последняя формула (4) позволяет найти $\mathbf{P}$ – магнитный момент вещества. Для этого воспользуемся определением свободной энергии F

$$F = U - TS. \quad (5)$$

При включении магнитного поля $\mathbf{H}$ определение (5) для свободной энергии $F(\mathbf{H})$ следует изменить

$$F(\mathbf{H}) = U_H - TS. \quad (6)$$

Соотношение (6) позволяет найти $dF(\mathbf{H})$

$$dF(\mathbf{H}) = dU_H - TdS - SdT. \quad (7)$$

Подстановка dU_H (4) формулу (7) позволяет получить для $dF(\mathbf{H})$ условие

$$dF(\mathbf{H}) = -SdT - pdV - (\mathbf{P} \cdot d\mathbf{H}). \quad (8)$$

Последняя формула позволяет представить магнитный момент системы как

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial F(\mathbf{H})}{\partial \mathbf{H}}, \quad (9)$$

где $F(\mathbf{H})$ – свободная энергия

$$F(\mathbf{H}) = -k_B T \ln(Z(\mathbf{H})). \quad (10)$$

Последние формулы (9) и (10) показывают, что для расчёта магнитного момента системы $\mathbf{P}$ необходим статистический интеграл $Z(\mathbf{H})$.

2. Статистический интеграл $Z(\mathbf{H})$ при наличии магнитного поля

Статистический интеграл для N частиц находится по стандартной формуле

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (11)$$

В отсутствии магнитного поля $\mathbf{H} = 0$ $H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ гамильтониан имеет вид

$$H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (12)$$

Здесь N – число частиц, $\mathbf{p}_i$ – импульс i частицы $(\mathbf{p}_i = \mathbf{x}^0 p_{ix} + \mathbf{y}^0 p_{iy} + \mathbf{z}^0 p_{iz})$ ($i = 1, 2, \dots, N$), p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} – декартовы проекции импульса i частицы $(-\infty < p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} < \infty)$, $\mathbf{q}_i$ – радиус-вектор i частицы $(\mathbf{q}_i = \mathbf{x}^0 q_{ix} + \mathbf{y}^0 q_{iy} + \mathbf{z}^0 q_{iz})$, q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} – декартовы проекции радиус-вектора i частицы $(0 \leq q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} \leq L)$. Последнее неравенство означает, что все частицы идеального газа двигаются в кубическом сосуде, ребро которого равно L .

При наложении на систему магнитного поля гамильтониан изменяется и принимает вид

$$H'(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_i) \right)^2 + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (13)$$

Здесь $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ – векторный потенциал. Теперь статистический интеграл зависит от магнитного поля $\mathbf{H}$

$$Z(\mathbf{H}) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp \left(-\frac{H'(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T} \right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (14)$$

Для дальнейшего анализа удобно перейти к новым переменным

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_i). \quad (14)$$

В новых переменных гамильтониан (13) такой же как и исходный гамильтониан (12)

$$H'(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}'_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}'_i^2 + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (15)$$

где $\mathbf{p}'_i = \mathbf{x}^0 p'_{ix} + \mathbf{y}^0 p'_{iy} + \mathbf{z}^0 p'_{iz}$. Поскольку старые переменные лежат в интервале $-\infty < p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} < \infty$, то декартовы составляющие новых переменных (14) лежат в том же интервале $-\infty < p'_{ix}, p'_{iy}, p'_{iz} < \infty$. Это означает, что статистический интеграл $Z(\mathbf{H})$ при наличии магнитного поля (14) имеет то же значение, что и статистический интеграл Z (11) при отсутствии магнитного поля. Таким образом, наложение магнитного поля на вещество не приводит к изменению значения статистического интеграла, а это означает, что

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial F(\mathbf{H})}{\partial \mathbf{H}} = 0,$$

поскольку $F(\mathbf{H}) = -k_B T \ln(Z(\mathbf{H}))$. Исходная теорема доказана. Магнитный момент вещества равен нулю.