

Семинарист: Белемук А.М.
Автор: Примак Евгений



Содержание

2	Семинар	3
3	Семинар	6
4	Семинар	8
5	Семинар	10
6	Семинар	13

2 Семинар

Адиабатическое размагничивание (задача)

Имеем кристаллическую решетку с примесями. (Магнито-калорический эффект)

$$E = E_{\text{поле решетки}} + E_{\text{примесей в малом поле}},$$

если H — понижаем, то T образца уменьшается. Нужно найти $\frac{\partial T}{\partial H} - ?$.

Будем решать.

Функцией чего является энергия? $E(S, V, H)$. Пренебрегаем изменением V , то есть объём фиксирован.

$$dE = TdS - MdH$$

тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H = -\frac{\partial(M, H)}{\partial(T, H)} = -\frac{\partial(M, H)}{\partial(T, H)} \frac{\partial(T, H)}{\partial(S, H)} = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \cdot \frac{T}{T(\partial S/\partial T)_H} = \left(-\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \frac{T}{C_{V, H}}$$

Кроме того теплоёмкость системы, примесная же теплоёмкость это

$$C = C_{\text{решетки}} + C_{\text{примесей}} \approx C_{V, H} \approx \alpha T^3.$$

Парамагнетик в слабых полях (закон Кюри):

$$M(T) = \chi(T)H, \quad \chi(T) = A/T.$$

Таким образом

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \chi'(T)H; \quad \left(-\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \frac{A}{T^2}H$$

Таким образом

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{A}{T^2}H \frac{T}{\alpha T^3} = \frac{AH}{\alpha T^4}.$$

Следовательно,

Если H увеличиваем, то T — увеличивается. Если H уменьшается, то T — уменьшается.

Двухуровневая Система

Имеем N атомов, часть из них n на возбужденном уровне. Тогда задана и энергия системы

$$E_{\text{сист}} = 0 \cdot (N - n) + n\varepsilon = n\varepsilon.$$

Наша задача найти $S(E)$ —? (и всё так далее про термодинамику)

И так, задание (N, n) однозначно определяет (N, E) и наоборот. Энтропия будет функцией $S(E, N)$. И по Больцману

$$S = \ln W(E),$$

где $W(E)$ — статистический вес — число микроскопических состояний, отвечающих заданному макросостоянию.

Число таких микросостояний легко посчитать $W(E) = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$.

По формуле Стирлинга

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad \ln N! \approx N \ln N - N.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \ln C_N^n &\approx \ln N! - \ln n! = \ln(N-n)! = N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + N - n \\ &= N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln N - (N-n) \ln \left(1 - \frac{n}{N}\right) \\ &= -n \ln \frac{n}{N} - N \left(1 - \frac{n}{N}\right) \ln \left(1 - \frac{n}{N}\right) \\ &= N \left[-\frac{n}{N} \ln \frac{n}{N} - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \ln \left(1 - \frac{n}{N}\right) \right] = S \end{aligned}$$

Энтропия у нас пропорциональная N , а в скобках там стоит плотность $n/N = x$ — доля возбужденных атомов.

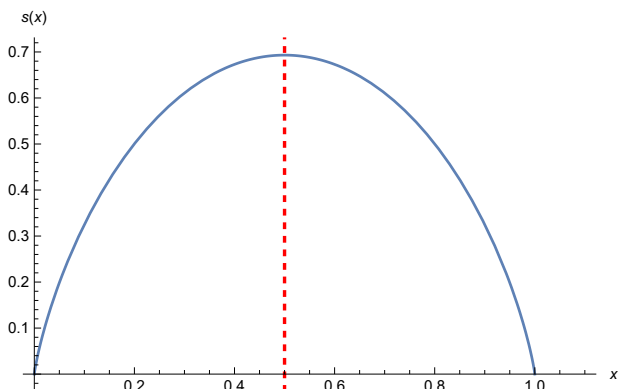
$$E = \varepsilon n \quad \frac{n}{N} = \frac{E}{\varepsilon N},$$

тут удобно ввести E/N – удельная энергия, $s = S/N$ – удельная энтропия. Тогда

$$S = Ns\left(\frac{E}{N}\right), \quad S = Ns(x).$$

Посмотрим на выводы. Имеем функцию

$$s(x) = -x \ln(x) - (1-x) \ln(1-x), \quad 0 \leq x \leq 1.$$



Мы помним, что $S(E)$ – всегда растущая функция E (в обычных системах), выпуклая вверх (convex). А на графике мы видим, что есть ветвь, которая хоть и выпуклая вверх, но убывает. Это связано с тем, что мы рассматриваем спиновую систему с конечным числом уровней. Тогда энергия системы имеет ограничение

$$0 \leq E \leq E_{\max} = N\varepsilon,$$

а число возможных квантовых состояний конечно $\equiv 2^N$ и в итоге в тиках системах и появляется ветвь с убывающей энтропией.

На лекции мы узнали, что

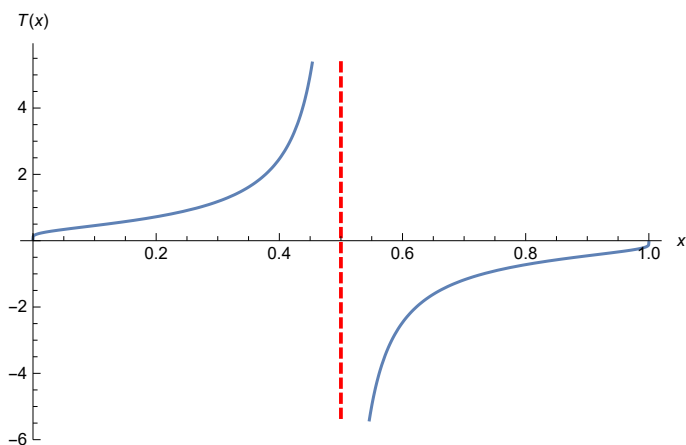
$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \frac{1}{T},$$

значит на той ветви температура отрицательна. Найдём её

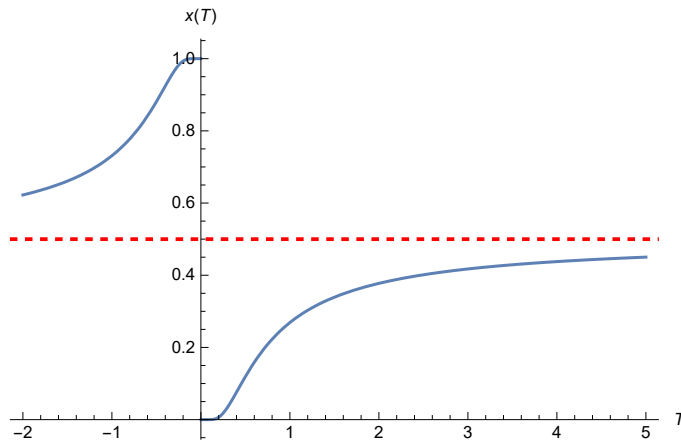
$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S/N}{\partial E/N} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon x} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial s}{\partial x}.$$

Функция $s(x)$ задана выше, её производная легко находится

$$s'(x) = \ln \frac{1-x}{x} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{1-x}{x} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad T(x) = \varepsilon \frac{1}{\ln \left(\frac{1-x}{x} \right)}.$$



Почему же температура при $x = 1/2$ уходит в бесконечность? Как вообще в система (например) с двумя положениями спинов почувствовать? Давайте посчитаем что происходит в нашей системе с возбуждающимися атомами.



Найдём зависимость от температуры

$$x(T) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/T}}.$$

Выглядит как ферми ступенька, которая нигде не кончится. Физически же это означает, что как бы мы ни грели систему больше чем половину уровня мы не заполним. Или если, посмотреть на область $T < 0$, то они как бы "горячее" (заселеннее) чем $T = +\infty$ (они обе соответствуют заселенности $x > 1/2$). На эксперименте это реализуется с помощью переворота магнитного поля в системе спинов, и тогда верхний уровень будет заселён как раз больше.

Любопытствующий студент может спросить про трёхуровневую систему

$$\frac{n_3}{n_2} \sim \frac{e^{\varepsilon_3/T}}{e^{\varepsilon_2/T}},$$

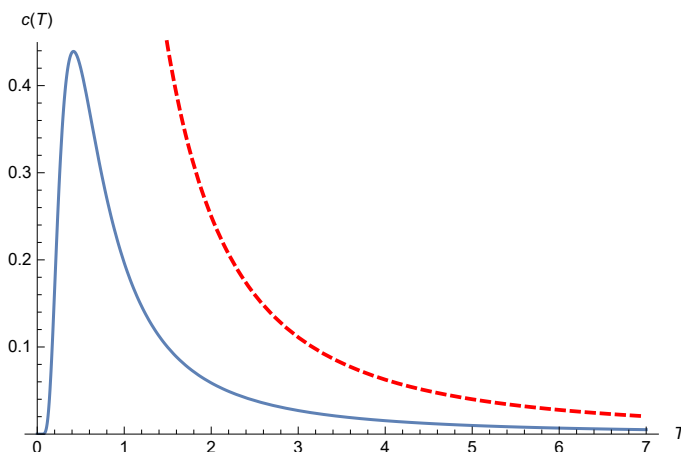
но тут нужно быть осторожным и всё аккуратно посчитать.

Осталось найти среднюю энергию

$$\langle E \rangle = \varepsilon \langle n \rangle(T) = \frac{\varepsilon N}{1 + e^{\varepsilon/T}} \quad \Rightarrow \quad \langle E \rangle_{T \rightarrow \infty} = \frac{\varepsilon N}{2}.$$

А теперь теплоёмкость

$$C(T) = \frac{dE}{dT} = \frac{\varepsilon^2}{T^2} N \frac{e^{\varepsilon/T}}{(1 + e^{\varepsilon/T})^2}, \quad c = \frac{C}{N} = \frac{\varepsilon^2}{T^2} \frac{e^{\varepsilon/T}}{(1 + e^{\varepsilon/T})^2}.$$



Важно отметить три особенности

1. $T \rightarrow 0$, то и $c \rightarrow 0$, теплоёмкость экспоненциально мала;
2. c – имеет максимум, если число уровней ограничено, значит он есть (теплоёмкость Шоттки);
3. $T \rightarrow \infty$, то $c \sim 1/T^2$ (красная асимптота).

3 Семинар

Много осцилляторов

Рассмотрим систему N осцилляторов, каждый из них характеризуется своей энергией $\varepsilon = \hbar\omega(n+1/2)$. Таким образом нам задана полная энергия всей системы

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_i \frac{\hbar\omega}{2} + \sum_i \hbar\omega n_i = E_0 + \hbar\omega M,$$

где $E_0 = N \frac{\hbar\omega}{2}$ – энергия основного состояния системы, M – сумма всех квантов.

В нашей системе таким образом есть переменные характеризующие макросостояния $(N, E) \sim (N, M)$ – это состояние мы фиксируем. В нашей системе есть микросостояния, через которые будет задаваться статвес макросостояния системы как число способ приставить M в виде суммы N целых неотрицательных чисел:

$$W(E) = C_{N+M-1}^{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!}.$$

А энтропия тогда

$$S = \ln W(E) = \ln \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!}, \quad N \gg 0.$$

Интересно отметить, что $C_{N+M-1}^{N-1}/C_{N+M}^N$ не близко у нулю, при больших N . Используя формулу Стирлинга

$$S \approx \ln(M+N)! - \ln N! - \ln M! = (M+N) \ln(M+N) - (M+N) - N \ln(N) + N - M \ln M + M.$$

Избавляемся от подобных слагаемых

$$S \approx -M \ln \frac{M}{N} + (M+N) \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) = N \left[-\frac{M}{N} \ln \frac{M}{N} + \left(1 + \frac{M}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) \right]$$

Или переходя к удельной энтропии $s = S/N$, $m = M/N$

$$s(m) = (1+m) \ln(1+m) - m \ln m.$$

- при $m \gg 1 \rightsquigarrow s(m) \approx \ln m$;
- при $m \rightarrow 1 \rightsquigarrow s(m) \rightarrow 0$.

Смысл m – что-то вроде удельной энергии системы

$$\frac{E}{N} = \frac{E_0}{N} + \hbar\omega \frac{M}{N} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega m.$$

И все ожидаемые свойства такой полученной удельной энтропии выполняются, например

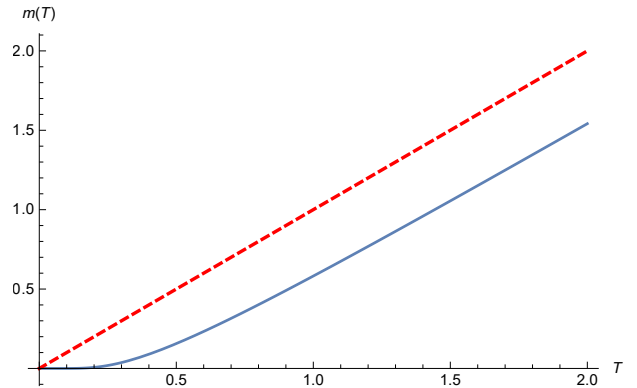
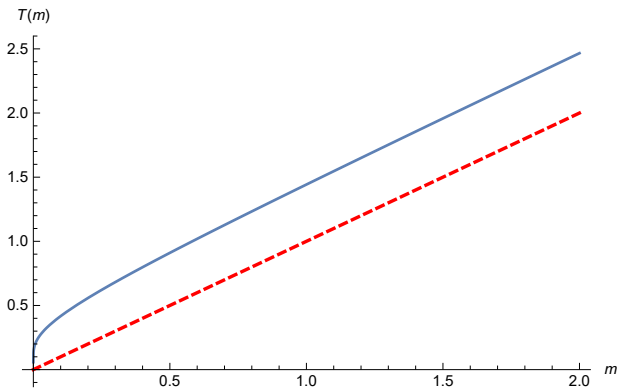
- $s(m)$ – монотонная функция энергии;
- $s'(m) > 0$.

Таким образом получили действительно энтропию системы $S = Ns(m)$.

Теперь будем работать с полученной энтропией. Например получим температуру системы

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{\partial(S/N)}{\partial(E/N)} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial s}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial s}{\partial m} \frac{1}{\partial \varepsilon / \partial m} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial s}{\partial m} = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left(1 + \frac{1}{m}\right).$$

Таким образом



$$T = \frac{\hbar\omega}{\ln\left(1 + \frac{1}{m}\right)}, \quad m = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1},$$

замечаем распределение Бозе-Эйнштейна в обратной зависимости.

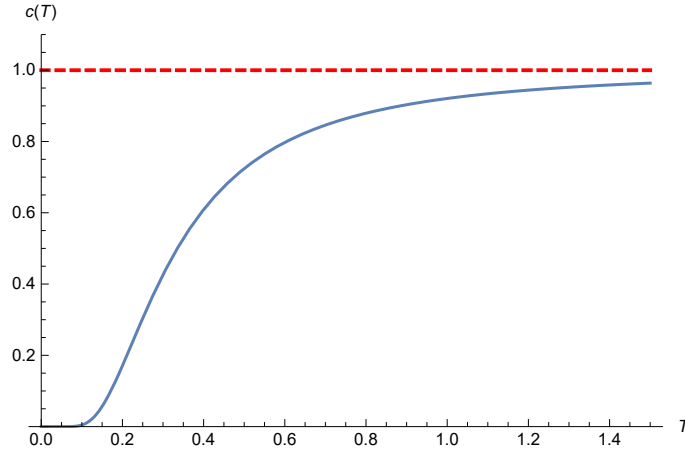
Посчитаем среднюю энергию возбуждения

$$\langle E \rangle = E_0 + \hbar\omega \langle M \rangle = E_0 + \hbar\omega N \langle m \rangle = E_0 + N \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1},$$

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

Теплоёмкость осциллятора

$$\frac{C}{N} = \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}.$$



Канонический ансамбль

Есть система с уровнями E_α , которая обменивается теплом δQ с термостатом¹ температурой T . Такая система называется каноническим ансамблем с макропараметрами T, V, N . Тут V – объём системы, как N – число частиц в ней.

Каноническим распределением называется вероятность найти системы в квантовом состоянии $|\alpha\rangle$ (микросостоянии)

$$w_\alpha = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_\alpha}{T}}, \quad \sum_\alpha w_\alpha = 1.$$

Где задана статистическая сумма $Z = \sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{T}}$. Связь статсуммы со свободной энергией $F = -T \ln Z$. Если посмотреть лекции или книжки можно найти убедительные доказательства и не менее занятные факты, как например

$$w_\alpha = e^{\frac{F - E_\alpha}{T}}, \quad Z = \sum_E g(E) e^{\frac{E}{T}}.$$

Задача

Рассмотрим классический газ магнитных диполей в магнитном поле. Мы отвлечемся от движения атомов, носителей диполей. Нас будет интересовать именно положение самих диполей. Если поле направлено по оси z , то

$$\varepsilon_i = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H} = -\mu_i^z H = -\mu \cos \theta_i H,$$

заметим, что модули всех диполей одинаковые $\mu_i = \mu$. Энергия системы задается выражением

$$E_{\text{сист}} = E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = - \sum_i \mu_i^z H.$$

¹в зарубежной литературе можно встретить название *thermal bath*.

Энергия системы как функция квантовых состояний системы будет

$$E = E(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_N) = \sum_i \varepsilon_i(\mathbf{n}_i).$$

А статистическая сумма

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{T}} = (Z_1)^N, \quad Z_1 = \sum_{\text{напр. } \mathbf{n}} e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{n})}{T}}.$$

Теперь наша задача – отыскать эту Z_1 . Сводим суммы по всем направлениям \mathbf{n} к интегралу по телесному углу.

$$Z_1 = \sum_{\text{напр. } \mathbf{n}} e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{n})}{T}} = \int d\Omega e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{n})}{T}} = \int \sin \theta d\theta d\varphi e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{n})}{T}}.$$

Заменяем $\frac{\mu H}{T} = \alpha$. Интегрируем!

$$Z_1 = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\frac{\mu H \cos \theta}{T}} = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta e^{\alpha \cos \theta} = 2\pi \int_{-1}^{+1} dx e^{\alpha x} = 2\pi \frac{1}{\alpha} e^{\alpha x} \Big|_{-1}^{+1} = \frac{2\pi}{\alpha} (e^{+\alpha} - e^{-\alpha}).$$

То есть

$$Z_1 = \frac{4\pi}{\alpha} \text{sh } \alpha, \quad Z = (Z_1)^N.$$

Свободная энергия же получается

$$F = -T \ln Z = -T \ln (Z_1)^N = -TN \ln Z_1 = -TN \ln \left(\frac{4\pi}{\alpha} \text{sh } \alpha \right).$$

4 Семинар

продолжаем

Давайте посчитаем намагниченность газа диполей

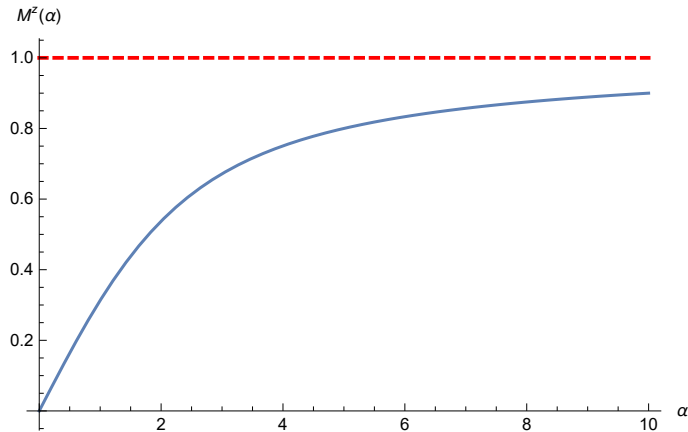
$$M^z = -\frac{\partial F}{\partial H} = TN \frac{\partial}{\partial H} \ln(Z_1) = TN \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial H} = N\mu \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha},$$

где $\partial \alpha / \partial H = \mu / T$. Теперь отдельно вычислим

$$\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha} = L(\alpha) = \frac{1}{\frac{4\pi}{\alpha} \text{sh } \alpha} \left[\frac{4\pi \text{ch } \alpha}{\alpha} - \frac{4\pi \text{sh } \alpha}{\alpha^2} \right].$$

Тут можно углядеть функцию Ланжевена и переписываем намагниченность

$$L(\alpha) = \left[\text{cth } \alpha - \frac{1}{\alpha} \right], \quad M^z = N\mu L(\alpha).$$



- при $\alpha \rightarrow 0$: $M^z = \frac{N\mu\alpha}{3} = \frac{N\mu^2 H}{3T}$, где можно ввести $\chi = \frac{N\mu^2}{3T} \sim \frac{1}{T}$ – закон Кюри;
- при $\alpha \rightarrow \infty$ $M^z = N\mu$.

Теперь другим способом, зная что $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xw(x)dx$, то есть

$$\langle \mu^z \rangle = \int m^z w(\mathbf{n}) d\Omega = \int \mu \cos \theta \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon(\mathbf{n})/T} d\Omega = \frac{1}{Z_1} \int \mu^z e^{\frac{\mu^z H}{T}} d\Omega = \frac{T}{Z_1} \int \frac{\partial}{\partial H} e^{\frac{\mu^z H}{T}} d\Omega = \frac{T}{Z_1} \frac{\partial}{\partial H} \int e^{\mu^z H/T} d\Omega$$

$$\langle \mu^z \rangle = \frac{T}{Z_1} \frac{\partial}{\partial H} Z_1 = T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial H} (-T \ln Z_1).$$

Ну и замечаем, что получилась термодинамическая формула вообще

$$N \langle \mu^z \rangle = M^z = -\frac{\partial}{\partial H} (-TN \ln Z_1), \quad M^z = \frac{\partial F}{\partial H}, \quad Z = Z_1^N = -\frac{\partial}{\partial H} F.$$

Квантовый случай

Теперь будем рассматривать квантовый газ атомов в магнитном поле. Каждый атом имеет собственный момент J , проекция которого на ось магнитного поля z будет квантоваться по $\nu = -J, \dots, +J$. В магнитном поле они приобретают добавку к энергии $\Delta E_\nu = g_J \mu_B H \nu$.

$$Z_1 = \sum_{\text{кв. сост.}} e^{\Delta E_\nu/T} = \sum_{\nu=-J}^{+J} e^{-\frac{g_J \mu_B H \nu}{T}} = \sum_{\nu} e^{-\alpha \nu} = e^{\alpha J} [1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + \dots + e^{-2\alpha J}].$$

Получили сумму геометрической прогрессии из $n = 2J + 1$ элементов.

$$Z_1 = e^{\alpha J} \frac{e^{-\alpha(2J+1)} - 1}{e^{-\alpha} - 1} = \frac{e^{\alpha J} - e^{-\alpha J - \alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{e^{\alpha(J+1/2)} - e^{-\alpha(J+1/2)}}{e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}}.$$

И так получили статсумму

$$Z_1 = \frac{\text{sh } \alpha(J + 1/2)}{\text{sh } \alpha/2}.$$

И теперь мы знаем всё! Статсумма всей системы

$$Z = Z_1^N, \quad F = -T \ln Z = -TN \ln Z_1.$$

И намагниченность

$$M^z = -\frac{\partial F}{\partial H} = TN \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial H} = TN \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial H} = TN \frac{g_J \mu_B}{T} \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha}.$$

Теперь осталось продифференцировать

$$\frac{\partial Z_1}{\partial \alpha} = \frac{1}{\frac{\text{sh } \alpha(J+1/2)}{\text{sh } \alpha/2}} \left[\frac{\text{ch } \alpha(J+1/2)}{\text{sh } \alpha/2} (J+1/2) - \frac{1}{2} \frac{\text{ch } \alpha/2}{\text{sh}^2 \alpha/2} \text{sh } \alpha(J+1/2) \right] = (J+1/2) \text{cth } \alpha(J+1/2) - \frac{1}{2} \text{cth } \alpha/2 \equiv B_J(\alpha),$$

где $B_J(\alpha)$ – функция Бриллюэна². В слабых полях

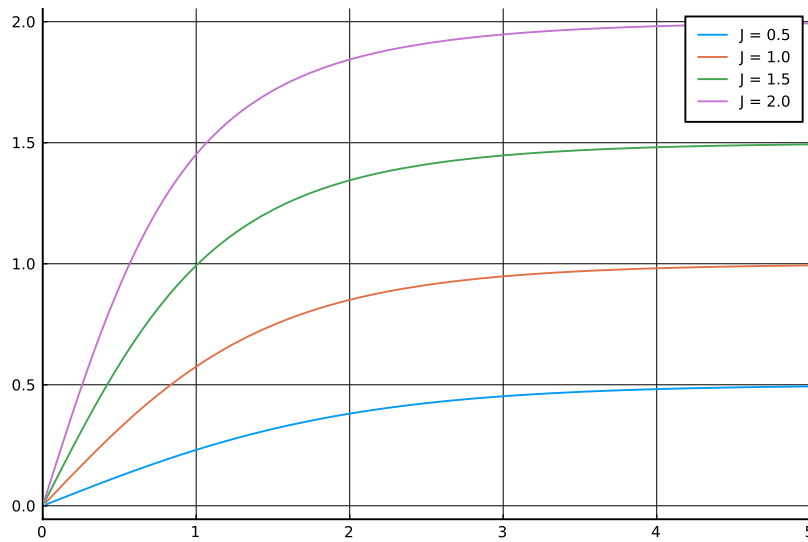


Рис. 1: График $M^z(\alpha)$. В отрицательную сторону симметрично.

²за график спасибо Саше Яворскому.

$$M^z = N g_J \mu_B \frac{J(J+1)}{3} \frac{g_J \mu_B H}{T} = N \frac{(g_J \mu_B)^2}{3T} J(J+1) H.$$

- $g_J m_B H \ll T$ – слабое поля ($\alpha \ll 0$): $\chi = N \frac{(g_J \mu_B)^2}{3T} J(J+1) \sim \frac{1}{T}$ – закон Кюри;
- $g_J m_B H \gg T$ – сильное поле ($\alpha \gg 0$): $M^z = g_J \mu_B N J$.

Каноническое распределение для классического газа

Теперь N атомов как-то двигаются в объёме V , и задана температура T . Реализации такого макросостояния можно добиться по-разному.

$$Z = \sum e^{-H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)/T} = \int d\Gamma e^{-H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)/T}$$

Плотность состояний

$$d\Gamma = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N d^3 p_1 d^3 r_1 d^3 p_2 d^3 r_2 \dots d^3 p_N d^3 r_N = \frac{1}{N!} \frac{\prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i}{(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

То есть придётся взять интеграл

$$Z = \int \frac{1}{N!} \frac{\prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)/T}.$$

5 Семинар

Термодинамические функции классического больцмановского газа

Продолжаем, то что было с прошлого раза.

$$\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N), \quad \mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Предположим только, что частицы не взаимодействуют, и не в поле тяжести, тогда

$$Z = \int \frac{1}{N!} \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3 r_1 \dots d^3 r_N}_{V} e^{-\frac{p_1^2 + \dots + p_N^2}{2mT}} = \frac{V^N}{N!} \left(\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right)^N$$

Получили интеграл, который отражает по смыслу квантовый объём $J = 1/V_Q$:

$$J = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2mT}} = \frac{(2\pi mT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad V_Q = \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mT)^{3/2}} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mT}} \right)^3$$

То есть статвес будет

$$Z = \frac{V^N}{N!} J^N = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{V_Q^N},$$

Теперь введём тепловой импульс

$$p_T = \sqrt{2\pi mT} \quad \Rightarrow \quad \lambda_T = \frac{h}{p_T} = \frac{h}{\sqrt{2mE}},$$

где λ_T – тепловая длина волна де-Бройля, через неё сразу удобно выразить квантовый объём

$$V_Q = (\lambda_T)^3 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}$$

Физический смысл V_Q

- газ рассматриваем как классический, когда $\frac{V}{N} \gg V_Q$;
- газ рассматриваем как квантовый, когда $\frac{V}{N} < V_Q$.

То есть при какой-то температуре – температуре вырождения – мы начинаем считать газ квантовым.

$$T = T_{\text{выр}} : \quad \frac{V}{N} \simeq V_Q \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{n} \simeq \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT_{\text{выр}}} \right)^{2/3}.$$

Таким образом

$$T_{\text{выр}} \sim \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}.$$

- для атомов: $m \sim 10^{-23}$ г, $n \sim 10^{19}$ см³ будет $T_{\text{выр}} \sim 0.1$ К;
- для электронов $m \sim 10^{-27}$ г, $n \sim 10^{22}$ см³ будет $T_{\text{выр}} \sim 10^4 - 10^5$ К

Продолжим работу со статсуммой, возьмём формулу Стирлинга

$$Z = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{V_Q^N} = \left(\frac{eV}{N}\right)^N \frac{1}{V_Q}, \quad N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

А свободная энергия для классического газа

$$F = -T \ln Z = -TN \ln \frac{eV}{N} \frac{1}{V_Q(T)}.$$

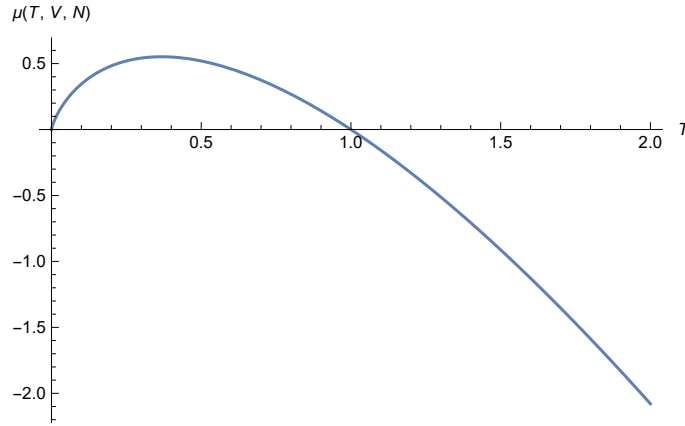
Ну а теперь зная свободную энергию можно навыврожать ещё кучу всего

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -T \ln \frac{eV}{N} \frac{1}{V_Q} + TN \underbrace{\frac{\partial}{\partial N} \ln N \tilde{f}(V,T)}_{1/N} = -T \ln \frac{V}{N} \frac{1}{V_Q}.$$

Так получаем химический потенциал бoльцмановского газа

$$\mu(T, V, N) = -T \ln \frac{V}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$



Можно подумать что значит отрицательный химический потенциал

- $\Delta F = \mu \Delta N$ — при добавлении частицы в систему свободная энергия уменьшается;
- $\mu = (\partial E / \partial N)_{S,V}$, а $E = \frac{3}{2} NT(S, V, N)$ — при добавлении частицы при постоянной температуре энергия возрастет, надо быть аккуратным.

Ещё смысл — число частиц в квантовом объёме в классическом газе должно быть мало, поэтому $\mu < 0$ из следующих соображений:

$$e^{\mu/T} = nV_Q \ll 1.$$

Теперь можно получить давление

$$P(T, V, N) = \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = TN \frac{\partial}{\partial V} \ln V \tilde{f}(N, T) \Rightarrow P = \frac{N}{V} T.$$

И получим ещё энтропию

$$S = \left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = N \ln \frac{eV}{N} \frac{1}{V_Q} + TN \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2} \tilde{f}}_{\frac{3}{2}N} = N \ln \frac{V}{N} \frac{1}{V_Q} + N + \frac{3}{2}N.$$

Получили так называемую формулу Сакура-Тетроде — получаем ту самую константу, с точностью до которой мы её не знали из термодинамики!

$$S = N \left[\ln \frac{V}{N} \frac{1}{V_Q} + \frac{5}{2} \right].$$

Теперь повыражаем энергию

$$E = F + TS = F + T \left(-\frac{\partial F}{\partial T} \right) = -T \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z = -T \ln Z + T \ln Z + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z,$$

то есть

$$E(T, V, N) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

А Z мы знаем (для классического газа сейчас работаем везде)

$$E = T^2 N \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2} \tilde{f}(V, N) = T^2 N \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} NT \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} NT.$$

На этом кажется с классическим газом у нас всё. Решим теперь задачу

Вращательная теплоёмкость

Ну понятно, что молекула может двигаться не только поступательно, но и вращательно. Рассмотрим двухатомную молекулу. У неё есть энергия связанная с вращением

$$E_{\text{вращ}} = \frac{L^2}{2I}, \quad I = MR_0^2,$$

где M – приведенная масса, R_0 – расстояние между молекулами. Передём к гамильтониану такого движения

$$\hat{H}_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{L}^2 \quad \Rightarrow \quad E_L = \frac{\hbar^2}{2I} L(L+1).$$

Получили уровни энергии вырожденную $g = 2L + 1$ раз, тогда статсумма

$$Z_{1 \text{ вращ}} = \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) e^{-E_L/T} = \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{L(L+1)}{T}}$$

Масштаб энергий кванта вращательной энергии $T_C = \frac{\hbar^2}{2I} \sim 1 - 10 \text{ К}$.

Будем работать в приближении **классического рассмотрения** – $T \gg T_c$, то есть экспонента в статсумме меняется плавно, слабо, пока $L \leq L_{\text{max}}$, которое определяется $\frac{T_c}{T} L_{\text{max}}^2 \approx 1$. Ну то есть до L_{max} – сумму заменяю интегралом, а далее всё экспоненциально подавлено

$$Z_{1 \text{ вращ}} = \int_0^{+\infty} (2L+1) e^{-\frac{T_c}{T} L(L+1)} dL = \frac{T}{T_c}.$$

Отсюда

$$E_{1 \text{ вращ}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{1 \text{ вращ}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{T}{T_c} = T \quad \Rightarrow \quad \frac{C_{\text{вращ}}}{N} = c_{1 \text{ вращ}} = 1.$$

И вот казалось бы всё хорошо, теплоёмкость двухатомного газа $5/2$, класс. Но если мы начнём его охлаждать, то заметим, что она в какой-то момент резко падает до $3/2$.

Поэтому нужно поработать в **квантовом режиме** – $T \leq T_c$. Тут уже и сумму на интеграл не заменить, и вообще грустно, зато компьютер сравнительно такое небольшое число частиц посчитает быстро.

$$Z_{1 \text{ вращ}} = \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) e^{-\frac{T_c}{T} \frac{L(L+1)}{T}}$$

Тут ещё придется задуматься о том, например, для молекулы из одинаковых атомов со спинами, например $s_{1,2} = 1/2$ (для H_2). И вот тут заиграет ферми и бозе статистики, ведь от суммарного спина $S = 0, 1$ будет выплывать симметричность

- параводород $S = 0$, тогда $L = 0, 2, 4, 6, \dots$;
- ортоводород $S = 1$, тогда $L = 1, 3, 5, 7, \dots$;

То есть

$$Z_{1 \text{ вращ}}^{\text{пара}} = \sum_{L=0,2,4,\dots} = 1 + se^{-6\frac{T_c}{T}} + \dots$$

$$E_{1 \text{ вращ}}^{\text{пара}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 + se^{-6\frac{T_c}{T}} + \dots \right) = 30T_c e^{-6T_c/T} + \dots$$

$$C_{1 \text{ вращ}}^{\text{пара}} = \frac{dE}{dT} = \frac{180T_c^2}{T^2} e^{-6T_c/T} + \dots$$

Для орто водорода теперь

$$Z_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = 3e^{-2T_c/T} + 7e^{-12T_c/T} + \dots$$

6 Семинар

продолжаем

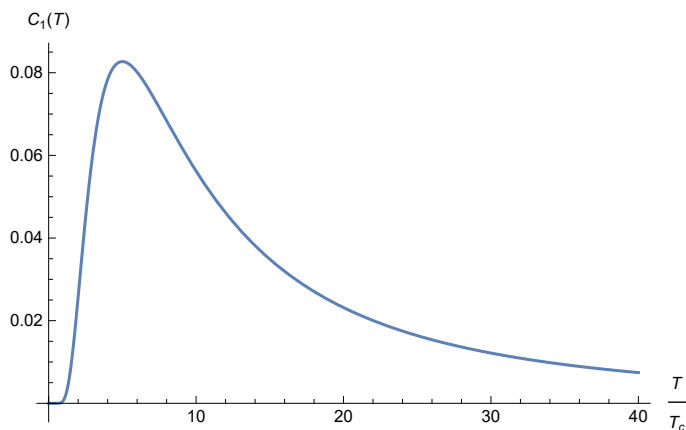
$$Z_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = \sum_{L=1,2,5\dots} = 3e^{-2T_c/T} + 7e^{-12T_c/T} + \dots$$

Энергия вращательного движения тогда

$$E_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln 3e^{-2T_c/T} \left(1 + \frac{7}{3}e^{-10T_c/T} + \dots \right) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{2T_c}{T} + \frac{7}{3}e^{-10\frac{T_c}{T}} \right) = 2T_c + \frac{70}{3}e^{-10T_c/T}.$$

И тогда

$$C_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = \frac{700}{3} \frac{T_c^2}{T^2} e^{-10T_c/T} + \dots$$



Может показаться, что к единице ничего не стремится, но

$$Z_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = \int_0^{+\infty} dL(2L+1)e^{-L(L+1)T_c/T} = \frac{T}{T_c} \rightsquigarrow E_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{T}{T_c} = T \rightsquigarrow C_{1 \text{ вращ}}^{\text{орто}} = 1.$$

Теперь в качестве упражнения можно рассмотреть смесь в состоянии термодинамического равновесия орто + пара водород $N_{\text{орто}} + N_{\text{пара}} = N$. Показать, что

$$\frac{N_{\text{орто}}(T)}{N_{\text{пара}}(T)} = 3 \frac{Z_{\text{орто}}(T)}{Z_{\text{пара}}(T)}.$$

Перейдём к теории флуктуаций³

Термодинамические квазиравновесные флуктуации

Изолированное тело

Рассматриваем изолированное тело, хотим посмотреть вероятность находится в неравновесном состоянии, задаваемом параметром x – отклонение от равновесного состояния.

$$w(x) \sim \frac{\text{число всех микросостояний отвечающих } x}{\text{полное число всех возможных микросостояний}} \sim \text{статвес состояния } x \sim e^{S(x)}.$$

$$S(x) = S(x_0) + \Delta S, \quad \Rightarrow \quad w(x) \sim e^{\Delta S(x)}$$

где $S(x_0)$ – отвечает равновесию системы.

³Сейчас у меня сидит ноут, потому что в 520ГК не работает розетка. Поэтому возможно когда-то (когда ещё и первый семинар) появится и эта часть конспекта.

Тело в среде

Среда есть термостат. К телу относятся переменные $\{S, V, T, P\}$, а к термостату относятся $\{S_0, V_0, T_0, P_0\}$ – и он всегда в равновесии. Вводим снова параметр x – характеризующий отклонение состояние тела от равновесия

$$w(x) \sim e^{\Delta S_{\text{tot}}(x)}, \quad \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_0.$$

Мы считаем, что состояние термостата остаётся равновесным. ТО есть T_0 и P_0 остаются постоянными. Тогда для него справедлив второй закон термодинамики

$$\Delta S_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0} = -\frac{\delta Q}{T_0}.$$

Ну а тепло ему, кроме как от тела получают неоткуда.

А вот тело, хоть и отклоняется от равновесия, но всегда можем записать первый закон

$$\delta Q = \Delta E + A_{\text{против сил внешнего давления}} = \Delta E + P_0 \Delta V,$$

так как внешнее давление это и есть P_0 . Таким образом получаем для энтропии термостата

$$\Delta S_0 = -\frac{\Delta E + P_0 \Delta V}{T_0} \Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \frac{\Delta E + P_0 \Delta V}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V}{T_0}.$$

Таким образом

$$w(x) \sim \exp\left(\frac{T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V}{T_0}\right), \quad x = \{\Delta S, \Delta V, \Delta E\}.$$

Теперь предположим, что флуктуации малы. Тогда $E(S, V)$ имеет тот же функциональный вид, тот же самый, как и в равновесии.

И так $\Delta S, \Delta V \rightarrow$ дают нам ΔE . Вариацию же ΔE саму по себе можно выразить по Тейлору

$$\Delta E = dE + \frac{1}{2} d^2 E + \dots$$

Кроме того, вспоминая дифференциал энергии

$$dE = T dS - P dV = T_0 \Delta S + P_0 \Delta V, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T = T_0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = P = P_0.$$

Дифференциал второго порядка записывается не сложнее

$$\delta^2 E = d(dE) = dT dS - dP dV \approx \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V.$$

Тогда распишем то, что стоит в степени экспоненты $w(x)$:

$$T_0 \Delta S - P_0 \Delta V - \Delta E = T_0 \Delta S - P_0 \Delta V - [T_0 \Delta S - P_0 \Delta V] - \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V).$$

Теперь сокращаем что нужно и получим

$$w(x) \sim \exp\left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2T_0}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2T}\right),$$

где в последнем равенстве опустили нижний индекс как принято, хотя он и подразумевается. При этом стоит понимать что все приращения (флуктуации) испытывает именно тело.

Главная **идея** решения всяких задач на флуктуацию заключается в том, что две переменные флуктуируют, а флуктуации двух других получают через их зависимость от флуктуирующих⁴.

Пример

Пусть независимо флуктуируют переменные из набора (T, V) , тогда

$$P(T, V) \longleftrightarrow \Delta P, \quad S(T, V) \longleftrightarrow \Delta S,$$

при чем соотношения для зависимостей берем из равновесной термодинамической системы. И так

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V, \quad \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Подставляем это всё в то, что стоит в экспоненте $w(x)$

$$\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \Delta T.$$

⁴В принципе выбирать можно любые две величины, но на практике используется только два варианта: (T, V) , и (S, P) .

Как видно флуктуации всех четырёх переменных выражаются через какие-то две. Теперь воспользуемся соотношениями Максвелла

$$dF = -SdT - PdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

получаем, что перекрестные ΔV и ΔT сокращаются! Итого

$$w(x) \sim \exp \left(\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2}{2T} \right) \exp \left(\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2}{2T} \right).$$

Сравним полученный вид $w(x)$ с распределением Гаусса от двух независимых случайных величин x, y

$$w(x, y) \sim \exp \left(-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma_x^2} \right) \exp \left(-\frac{(\Delta y)^2}{2\sigma_y^2} \right),$$

где введены дисперсии $\sigma_x^2 = \langle (\Delta x)^2 \rangle$ и $\sigma_y^2 = \langle (\Delta y)^2 \rangle$. Таким образом можно сделать вывод, что в системе мы наблюдаем гауссовы флуктуации!

Теперь начинаем собирать плоды: сверяем и сравниваем; как у в нашей задаче выражаются дисперсии

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -\frac{T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \langle \Delta T^2 \rangle = -\frac{T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T^2}{C_V}.$$

Ещё один плод наших рассуждений — это что $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$.

Продолжаем. Раз у нас $E(T, V)$ и ΔE не абы какое, а

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = C_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

И так, T, V — родные переменные для свободное энергии, поэтому

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} (F + TS)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Таким образом

$$\Delta E = C_V \Delta T + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \Delta V,$$

и тогда

$$\langle \Delta E^2 \rangle = C_V^2 \overline{\Delta T^2} + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 \overline{\Delta V^2} + (\dots) \cdot \underbrace{\overline{\Delta T \Delta V}}_0,$$

и подставляя выражения для дисперсий получим

$$\langle \Delta E^2 \rangle = T^2 C_V + -T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Все ли плоды мы сняли? Нет. Есть ещё плоды!

Теперь посчитаем

$$\langle \Delta P \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \overline{\Delta T \Delta V} + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \overline{\Delta V^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (-T) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T.$$

Аналогично

$$\langle \Delta S \Delta T \rangle = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \overline{\Delta T^2} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \overline{\Delta V \Delta T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \frac{T^2}{C_V} = T.$$

И на последок рассмотрим пару (S, P) — как независимые переменные. Тогда остальные две переменные системы зависят от них $T(S, P)$ и $V(S, P)$, а их флуктуации

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P, \quad \Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P.$$

Опять распишем то, что у нас там в степени экспоненты стояло

$$\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P^2 - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S^2 - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P \Delta S.$$

Вспоминаем, что переменные (S, P) родные для энтальпии $H(S, P)$

$$dH = TdS + VdP, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P.$$

Опять же перекрестные сокращаются

$$w(x) \sim \exp\left(\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P^2}{2T}\right) \exp\left(-\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S^2}{2T}\right).$$

Тогда получаем

$$\begin{aligned} \langle \Delta P^2 \rangle &= -\frac{T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, & \langle \Delta S^2 \rangle &= \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P. \\ \langle \Delta S \Delta P \rangle &= 0. \end{aligned}$$