





$$\nabla(U - \mu_1, N_0 - N_2) \approx \nabla(U, N_0) - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu_1}\right)_{N_0} \mu_1 - \left(\frac{\partial U}{\partial N_0}\right)_{\mu_1} N_2 + \dots$$

Тогда получим:

$$p_i = C_2 \exp \left\{ \alpha - \beta \mathcal{H}_i(p, q, N_i) - \gamma N_i \right\}$$

и, разумеется, получаемся при  $N_2 = \langle N_1 \rangle$  (т.е. частицы присутствуют), должно получиться известное кан:

$$p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ \frac{F - \mathcal{H}}{\kappa\delta} \right\} \quad \text{интерес 1 опускаем}$$

Как можно определить коэф-ты  $\alpha, \beta, \gamma$ , чтобы получить такое же?

$$\Rightarrow C_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f}; \quad \alpha = \frac{F - \mu \langle N \rangle}{\kappa\delta}; \quad \beta = \frac{1}{\kappa\delta}; \quad \gamma = -\frac{\mu}{\kappa\delta}$$

$$p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ \frac{F - \mathcal{H} - \mu(\langle N \rangle - N)}{\kappa\delta} \right\}$$

если  $N_2 = \langle N_1 \rangle$  то получим то же самое

Но!  $\mu$  - хим-ий потенциал, почему бы не взять другую величину? Похожее сейчас становится очевидным.

Можно проверить из условия нормировки

Замечание:  $F - \mu \langle N \rangle = \mathcal{A}(\mathcal{T}, V, \mu)$  — величина, которую называют свободной энергией.

Используя это, можно условие нормировки

$$\int \frac{1}{N!} \left( \int e^{\frac{\mu N}{\kappa\delta}} \int \mathcal{H} \right) \mathcal{H} N = 1 \quad \text{где } \mathcal{H} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f}$$

Возьмем логарифм:

$$\ln = -\kappa\delta \cdot \ln \left\{ \int e^{\frac{\mu N}{\kappa\delta}} \int \mathcal{H} \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{\kappa\delta}} \frac{\mathcal{H}}{N!} \right\}$$

дифференцируем по параметру  $\mu$ .

$$\left( \frac{\partial \ln}{\partial \mu} \right)_{\mathcal{T}, V} = -\kappa\delta \cdot \frac{\frac{\mu N}{\kappa\delta} \int \mathcal{H} e^{\frac{\mu N}{\kappa\delta}} \int \mathcal{H} \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{\kappa\delta}} \frac{\mathcal{H}}{N!}}{\int \dots \int} =$$

Можно написать это так:

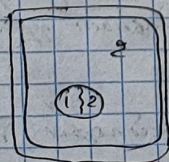
$$= -e^{\frac{\mu}{\kappa\delta}} \int \mathcal{H} e^{\frac{\mu N}{\kappa\delta}} \int \mathcal{H} \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{\kappa\delta}} \frac{\mathcal{H}}{N!} = -\frac{\mu}{N!} \int \mathcal{H} e^{\frac{\mu N}{\kappa\delta}} \int \mathcal{H} = -\langle N \rangle$$

— производная логарифма по параметру  $\mu$  — это среднее значение  $N$  (или  $\langle N \rangle$ ).  
из  $\left( \frac{\partial \ln}{\partial \mu} \right) \Rightarrow$  выразим производную, а также число частиц.

$$\left\{ \begin{array}{l} p(q, p, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ \frac{\mathcal{A} + \mu N - \mathcal{H}(q, p, N)}{\kappa\delta} \right\} \end{array} \right. \quad (2)$$

это большое каноническое распределение. Разделим коэф-ты  $\mathcal{A}$  и  $\mu$  на 2 части. Для каждой в равновесии с границей и тем же термодинамическим ансамблем (или ансамблем).

$$p_i = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{\frac{\mathcal{A}_i - \mathcal{H}_i + \mu_1 N_i}{\kappa\delta}} \quad \mathcal{T}_1 = \mathcal{T}_2 = \mathcal{T}$$





$$p_2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f_2}} e^{-\frac{p_2^2 - \mu_2 + \mu_1 N_2}{kT}}$$

Запишем ф-лу распределения для всей системы, т.е. для канонической, в которой частицы можно считать статистически независимыми.

$$P = P_1 \cdot P_2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f_1+f_2}} e^{-\frac{\mu_1 + \mu_2 - (\mu_1 + \mu_2) + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2}{kT}}$$

Вобщем это совпадает с (2) полученной выше-ся формулой:

$$\mu_1 + \mu_2 = \mu ; \quad \mu = \mu_1 + \mu_2 ; \quad N = N_1 + N_2 ; \quad f = f_1 + f_2$$

т.е. что экв.  
аддитивность ф-ции  
 $N = F - \Phi$

функция  $\mu$  экв.  
измен.

своб. энергии  $\rightarrow$  энтропия

Но! Нужно ещё условие на  $\mu$ , по которому:

$$\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 = \mu N \quad \text{это уравнение, когда } \mu_1 = \mu_2 = \mu$$

$\Rightarrow$  когда обе системы находятся в термостате  $\rightarrow$  в равновесии у них должно быть одинаковые химические потенциалы.

## Распределение Максвелла (22)

Снова рассеем элементарный макр. в термостате. Распределение макр. мед. в канон. состоянии (с фикс. энергией  $F$ )

$$dW = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{-\frac{F - \mu}{kT}} dp dq$$

$F = F(p, q)$  - ф-я энергии (но уже просто число)

$$\text{где } W(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mu(q_i)$$

~ кин. энергия с-мы + внутр. энергия, т.е. частицы друг с другом взаимодействуют.

Но  $\mu(q_i)$  пока не накладываем никаких условий. Представим газ идеальным.

$$dW = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{-\frac{F - \mu}{kT}} \prod_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2mkT} dp_i$$

Вер-ть разбивается на произведение, т.е. пишется опр-ся для каждой независимой.

Вер-ть того, что частица имеет импульс в интервале  $[p_x, p_x + dp_x]$ ,  $[p_y, p_y + dp_y]$ ,  $[p_z, p_z + dp_z]$ :

$$dW_p = A \exp \left\{ -\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right\} dp_x dp_y dp_z$$

$A$  - из условия нормировки

для определенной системы

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{вспомогат. интеграл Пуассона}$$

получили ф-лу для распределения Максвелла:



В перекатишьском случае удобно перейти к координатам.

Синтетическое. Имен изотерм из состояния равновесия, Гиббса.  
Будем считать, что частицы перемещаются в равновесии.  
Синтетическое. Синтетическое. Синтетическое. Синтетическое.  
Синтетическое. Синтетическое. Синтетическое. Синтетическое.

Распределение Максвелла-Больцманского для идеального газа (23)

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U_k(\vec{r}_k) ; U_k - \text{средняя пот. энергия частицы,}$$

зависит от коэф. взаимодействия.

Вер-ть, что, используя частоты поперёт в опр. интервал, + что поперёт попер. в опр. инт. 270V

2. Выходное изображение

$$\oint d\vec{w}_{PT} = \oint$$

$dp_1 dp_2 dp_3 dx dy dz$   
 $\partial p_1 \partial p_2 \partial p_3$   
 $\partial x \partial y \partial z$

В принципе это уже распределение Максвелла-Больцмана, но не точно, так как в точечных зарядах.

случайная  $\langle \vec{p}_k, \vec{r}_k | \vec{p}_k, \vec{r}_k \rangle \sim \text{указ. выше}$   
 $\chi_k(\vec{p}_k, \vec{r}_k) = 3$   $\sim$  если  $\vec{p}_k$  и  $\vec{r}_k$  совпадают  
 $\chi_k(\vec{p}_k, \vec{r}_k) = 0$   $\rightarrow$  иначе.

$$\chi_\kappa(\vec{p}_\kappa, \vec{r}_\kappa) = 0 \rightarrow \text{аннон}$$

$$\begin{aligned} \delta R' &= \sum_{n=1}^N \chi_n(\vec{p}_n, \vec{r}_n) \\ \langle \delta n \rangle &= \sum_{n=1}^N \langle \chi_n(\vec{p}_n, \vec{r}_n) \rangle \end{aligned}$$



$$\langle \chi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = 1 \cdot \int W_k \vec{r}^2 + 0 \cdot (1 - \int W_k \vec{r}^2) = \int W_k \vec{r}^2$$

вер-ть, что попал  
в ячейку      не попало  
в ячейку

Тогда получим:

$$\langle \chi_k(\vec{r}, \vec{r}) \rangle = \sum_{k=1}^N \int W_k \vec{r}^2$$

вер-ть, что попало  
всех ячеек; для  
дальнейшего доказательства.

Тогда можно заметить, для каждого элемента:

$$\langle \chi_k(\vec{r}, \vec{r}) \rangle = N \int W_k \vec{r}^2$$

среднее того, что находится  
сферично равномерно по ячейке

Можно ввести не-то число точек (число точек), которое в  
элементарно ячейку от-ого др-ва:

$$\langle \chi_k \rangle = \langle \chi_k(\vec{r}, \vec{r}) \rangle \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{r}$$

сравнивая две формулы получим связь между не-ю  
числ. точек и вероятностью

$$\chi_k(\vec{r}, \vec{r}) = N A \exp \left\{ - \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}{\alpha k \delta} - \frac{U(\vec{r})}{k \delta} \right\} \sim \text{распр. Максвелла-Больцманна}$$

Если как не равномерное распределение, а только коэф.  
можно проследить по всем ячейкам  $r_1, r_2, r_3$ :

$$\langle \chi_k(\vec{r}) \rangle = \frac{N}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{r^2}{2k\delta}} d\vec{r}} \exp \left\{ - \frac{U(x, y, z)}{k\delta} \right\} \sim \text{распр. Больцманна}$$

объемная не-ю  
ячейки.

др-ва только для др-ва.

Если распредел. только по коэф. то получим распр.  
Максвелла, но нечего в др. форме

$$\langle \chi_k(\vec{v}) \rangle = N \left( \frac{m}{2\pi k \delta} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k\delta} \right\} \sim \text{не-то число точек в др-ве скоростей.}$$

появляется множитель  $N$

Пример: можно найти числ. точек по формуле ска-ти  $v, v_x, v_y$ .  
Чтобы найти по формуле в среднем, с.п.:

$$\langle \chi_k(\vec{v}) \rangle = N \cdot \frac{m}{2\pi k \delta} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k\delta}}$$

$$\sqrt{W_2} = \frac{1}{N} \langle \chi_k(\vec{v}) \rangle \sqrt{v}$$

Можно считать среднее значение  $v$ .

$$\langle v \rangle = \int v \sqrt{W_2}$$

можно считать:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k\delta}{2m}}$$



Средний квадрат е-ов:  
 $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$

Но это это всё только для идеального газа!



# 7 Семестр

## Условие равновесия и устойчивости термодинамич. систем

Гомогенные - системы, внутри ко-в-ва не. непрерывно.

Гетерогенные - сист. из неск. х. фаз. др. др. тел. разделенные <sup>или</sup> поверхностными перегородками разделы.

Фаза - физич. однородная часть гетероген. системы, отдел. от др. частей рав. по разделу, на которой скачком меняется параметр системы.

Фаза - понятие более общее чем агрегатное состояние.

Потенциалы - часть системы, сформ. которой не зависит от координат других частей. (пример: смесь газов, не взаимодействующих друг с другом)

Устойчивость равновесия термодинам. системы и ее устойчивости проверяется на фундам. возмущ. экстрем.

### Неск. важнейших примеров.

1. Изотер. система. Полное неравенство Клаузиуса вытекает из 2-го закона термодинамики.

$$T + S > \underbrace{dU + p dV + \sum_k T_k dx_k}_{dQ^*} - \sum_i \mu_i dN_i = dA^* \quad (*)$$

$dU = dA^* + dQ^*$   
 $dQ^* = dU + dA = dU + p dV + \sum_k T_k dx_k$

Если зафиксируем:  $U = const, V = const, x_k = const, N_i = const$

$\Rightarrow dS > 0$  ~ при фикс. п. равновесие экстрем. имеет только возрастает.

$S = S_{max} = S_0$  ~ выработка макс. энтропии

Предположим, что произошло отклонение от с.р.:  $\downarrow$  энтроп. при отклонении от с.р. дифференц уменьшается

$$S - S_0 = \Delta S < 0$$

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \end{cases} \leftarrow \begin{matrix} \text{вариация условия экстремума} \\ \text{(условие максимума)} \end{matrix}$$

Если  $\delta^2 S = 0$ , то нужно исследовать более выс. порядки:  $\delta^3 S$  и  $\delta^4 S$ .

### 2. Закрытая система ( $N_i = const$ ) в термостате ( $T = const$ ).

Рассм. и нагретой сист., когда  $V = const$  и  $x_k = const$ .

Получим условие равновесия из (\*):

$$\underbrace{T + S}_{dS} + S dT > \underbrace{dU + p dV + \sum_k T_k dx_k}_{dQ^*} - \sum_i \mu_i dN_i$$



Термодинамический потенциал свободной энергии:

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT$$

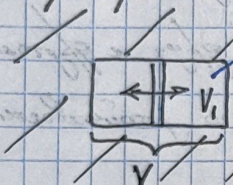
$$\Rightarrow dF < -SdT - p dV - \sum_k \mu_k dN_k + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\Rightarrow dF < 0 \quad \sim \text{свободная энергия будет уменьшаться}$$

Аналогично возникает:  $F = F_{\min} = F_0$   $\Rightarrow F - F_0 = \Delta F > 0$   $\sim$  при отклонении от состояния равновесия энергия увеличивается

Условие:  $\begin{cases} dF = 0 \\ d^2 F > 0 \end{cases}$

Пример: цилиндр в термостате с фикс. давлением. Кососе, перемещаясь.



$\Rightarrow$  меняется  $V_1 \Rightarrow$  нужно миним.  $F$  по  $V_1$

+ в соот. термод. равнов. согласно 3 з.т.

$\Rightarrow$  много эквив. перемещений

Сдвигая  $V_1$  возник. некое равновесие  $\rightarrow$  эквив. перемещений  $\rightarrow$  по ним производится минимизация.

3. Закрытая система в термостате ( $N_i = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) при фикс. давлении ( $\mu$  и  $\chi_k = \text{const}$ )

$$dF < -SdT - p dV + \mu dN + V dp - V dp$$

Рассмотрим термодинамический потенциал Гиббса:

$$\Phi = F + pV \Rightarrow d\Phi = dF + p dV + V dp$$

$$d\Phi < -SdT + \mu dN + V dp$$

Если смотрим  $p = \text{const}$  и  $dN = 0$ :

$$\begin{cases} d\Phi < 0 \end{cases}$$

Аналогично:  $\begin{cases} d\Phi = 0 \\ d^2 \Phi > 0 \end{cases}$

в состоянии равновесия

4. Система в термостате ( $T = \text{const}$ ) и  $\chi_k = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $\mu = \text{const}$ . Термодинамический потенциал  $\Phi$  и  $N \neq \text{const}$ .

$$dF < -SdT - p dV + \mu dN + N d\mu - N d\mu$$

$$\Phi = \mu N \text{ так введем}$$

$$d(\mu N)$$

$$d(F - \Phi) < -SdT - p dV - N d\mu$$

$$\Lambda = F - \Phi = -pV$$

$\Lambda = F - \Phi$  — большой термодинамический потенциал



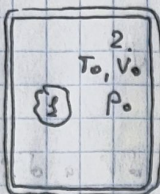
Аналогично

$$\delta Q < 0$$

→ происходит самонагревание в с.р.

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \delta Q = 0 \\ \delta^2 Q > 0 \end{array} \right.$$

## Равновесие тела во внешней среде



1 - тело ; 2 - среда

Рассмотрим изм. состояния тела 1, воодушевленные и паросмеси 2, но пусть они являются большими, т.е.  $T_0 = \text{const}$  и пусть  $P_0 = \text{const}$ .

Целью из теплового взаимодействия систем:

$$U + U_0 = \text{const} ; V + V_0 = \text{const}$$

Система замкнута для обмена с внешним миром.

$$d(S + S_0) \geq 0 \rightarrow \begin{array}{l} dS_0 \geq -dS \\ -dS_0 \leq dS \end{array}$$

$$dU_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 \quad dU = -dU_0 \quad dV = -dV_0$$

$$dU = -dU_0 = -T_0 dS_0 + P_0 dV_0 = -T_0 dS_0 - P_0 dV$$

Запишем неравенство на основании второго закона:

$$dU \leq T_0 dS - P_0 dV \Rightarrow d(U - T_0 S + P_0 V) \leq 0$$

→ в равнов. состоянии. при приближении к равнов. состоянию.

$$\Phi^* = U - T_0 S + P_0 V$$

$$\Rightarrow d\Phi^* \leq 0$$

~ общему термодинамическому потенциалу системы (U, S, V), так и от окружающей среды (P, V).

1) Теплоизолированная система  $dQ^* = 0$

$$dQ_0^* = dU_0 + P_0 dV_0 \quad dQ^* = -dQ_0^*$$

$$dQ^* = dU - P_0 dV_0 = dU + P_0 dV = d(U + P_0 V) = 0$$

$$-T_0 dS \leq 0 \Rightarrow dS \geq 0 \leftarrow \text{процесс поглощения энергии сопровождается увеличением энтропии}$$

2) Система в равновесии с T = const (т.е. система 2 является термостатом для тела.)

$$\Phi^* = U - T_0 S = U - TS$$

$$T = T_0 ; V_0 = \text{const}$$

$$d(U - TS) \leq 0 \rightarrow dF \leq 0$$

3)  $T = T_0 ; P = \text{const} ; P = P_0$  ~ если даны с.р. сфер равнов. внешнего тела.

$$\Rightarrow d(U - TS + P_0 V) = d\Phi \leq 0$$



Возвращаемся к нашей задаче:  $\rightarrow$  требуется выполнение условия минимума для потенциала Гиббса

$$\left\{ \begin{aligned} \delta \Phi^* &= 0 \\ \delta^2 \Phi^* &> 0 \end{aligned} \right.$$

Задано выражает незав. перемен.  $S, V$ :

$$\delta \Phi^* = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_S \delta V - T_0 \delta S + p_0 \delta V = 0$$

Все производные вычисл. вблизи с.р.

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial S} \right)_V = T$$

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_S = -p$$

$$dU = T dS + p dV$$

$\rightarrow$  Будет выполняться при произв.  $\delta V$  и  $\delta S$  только при

$$T = T_0; \quad p = p_0$$

Рассе - и второе вариационно:

$$\delta^2 \Phi^* = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S \partial V} \right) \delta S \delta V + \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 > 0$$

квадратичная форма должна быть знакоп.

Из табл. симметрии:  $\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} \right)_V > 0$   $\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right)_S > 0$  и  $\Delta > 0$

$$\Delta = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right)_S - \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$

Решим:

$$\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

$$T \text{ по } S \text{ убывает} > 0 \Rightarrow C_V > 0$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{T} \frac{\partial Q^*}{\partial V} = \frac{C_V}{T}$$

$$Q = \int T dS = T \frac{dS}{dT}$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0$$

адиабат. процесс  $\rightarrow$  на п-то  $p, V$  - адиабатическая кривая

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0$$

Дифференцируем:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left[ - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \right] - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left[ - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \right] > 0$$

Перепишем в виде определителя:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ -\frac{\partial p}{\partial S} & -\frac{\partial p}{\partial V} \end{vmatrix} > 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \frac{D(T, p)}{D(S, V)} < 0$$

Решим св-ва якобиана

$$\frac{D(T, p)}{D(S, V)} = \frac{D(T, p)}{D(T, V)} \cdot \frac{D(T, V)}{D(S, V)}$$

$$\frac{D(y, t)}{D(y, x)} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$



$\Rightarrow$  В нашем случае:  $\left\{ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V < 0 \right\}$

$\Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot \frac{T}{C_V} < 0 \Rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \right\}$

и поэтому на пр-ти  $P, V$  тоже выполняется обратное.

Эти свойства касаются произвольной макроскопической системы

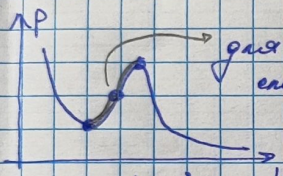
Поделим:  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S < 0$   $\frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \cdot \frac{T}{C_V} \Rightarrow > 0$  Дифференциал  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$

$$\Rightarrow \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad | \cdot - \frac{C_V}{T}$$

получим, т.к. делим на  $-\frac{C_V}{T} < 0$ , а произв. отриц.

$\Rightarrow \left| \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right| = \left| \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \right| - \frac{C_V}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2$

т.е. для тех же состояний на  $P, V$  графике.  $\Rightarrow$  обратная более круто спадает на  $(P, V)$ .



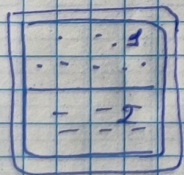
для  $P, V$  получившуюся изобразил следом ограничить, следовательно для одного (расширения) газа не реализуется.

$C_P - C_V = \frac{V T \alpha^2}{\beta}$ ;  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$

$\Rightarrow C_P$  всегда больше, чем  $C_V$ , для произвольной макроскопической термод. системы

### Условие равновесия двухфазной однокомпонентной системы

Взаимодействие в пр. равновесии с соседними парами теплообменником (среда - жидкость (фазы 2)) и в зрелом поле - пар (фазы 1)



$\rightarrow$  Изотермическая  $\Rightarrow T_1 + T_2 = T = \text{const}$   
 $V_1 + V_2 = V = \text{const}$  - жесткие стенки.

Заклещенная система:  $N_1 + N_2 = N = \text{const}$

Система в состоянии пр. равновесия, энтропия все равно аддитивна:  $S = S_1 + S_2$ ,  $\delta S_1 + \delta S_2 = \delta S$

Условие равновесия:  $\delta S = 0$  при равнов. изр. системы

$S_i = S_i(u_i, V_i, N_i)$

ОКТА  $\Rightarrow$  (мезо. парам  $T, P$ ) = (внеш. пар.)  
 (основные уравн. термодинам.)

Класс. равн.  $\Rightarrow$  3 мезо. парам.

$\delta S_i = \left( \frac{\partial S_i}{\partial u_i} \right)_{V_i, N_i} \delta u_i + \left( \frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{u_i, N_i} \delta V_i + \left( \frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{u_i, V_i} \delta N_i$  где  $T, P, \mu$  малые вариации

$$\delta S = \delta u + p \delta V - \mu \delta N$$

Равнов.  $\Rightarrow$   $\mu_1 = \mu_2 = \mu$   $T_1 = T_2 = T$   $P_1 = P_2 = P$



$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{1}{T_1}, \quad \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} = \frac{p_1}{T_1}, \quad \left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} = -\frac{\mu_1}{T_1}$$

$\Delta N = 0, \Delta V > 0 \quad l \rightarrow 2 \Rightarrow$  для действия.

$$\Rightarrow \frac{\delta U_1 + p \delta V_1 - \mu_1 \delta N_1}{T_1} + \frac{\delta U_2 + p_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta N_2}{T_2} = 0$$

Зависимы |  $\delta U_2 = -\delta U_1$   
изотерм |  $\Rightarrow \delta V_2 = -\delta V_1$   
изотерм |  $\delta N_2 = -\delta N_1$

Условие равновесия фазовых систем

$$\Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0$$

Выражение = 0 +  $\delta U_1, \delta V_1, \delta N_1 \Rightarrow$  коэффициенты = 0

$\Rightarrow \begin{cases} T_1 = T_2 \rightarrow \text{температура равновесия} \\ p_1 = p_2 \rightarrow \text{механ. равнов. фазовый разрыв} \\ \mu_1 = \mu_2 \rightarrow \text{химическое равнов.} \end{cases}$

$\delta \Phi = \delta \Phi_1 + \delta \Phi_2$  - аддитивное. Тогда имеем:

$\Phi(T, p, N) = \chi(T, p) N$

$\delta \Phi = \mu_1 \delta N_1 + \mu_2 \delta N_2 \leq 0$  - мин в равновесии

$\delta N_2 = -\delta N_1 \quad (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1 < 0$

Если  $\mu_1 \neq \mu_2$  (пусть  $\mu_1 > \mu_2$ )  $\Rightarrow \delta N_1 < 0 \Rightarrow$  если в фазе 1 из фаз "больше, чем в фазе 2"  $\Rightarrow$  возникнет поток частиц из фазы 1 в фазу 2 до тех пор, пока  $\mu_1 = \mu_2$  не будет выполнено.

$\mu$  - хим. потенциал. Направление течения по аналогии с электр. потенциалом ( $\varphi_1 \neq \varphi_2 \Rightarrow$  есть ток)

$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$  - получим дополнительное уравнение связывающее "T" и "p"

T, p для фаз все были независимы, в 2х фазовых системах это не так. Они превратились в зависимости параметров равновесия. Условие равновесия теперь:  $p = p(T)$  - кривая равновесия на плоскости (p, T). Из этого выводится, что д.б. зависимость  $p = p(T)$ .

Правило фаз Гиббса

д.б.  $\rightarrow$  т.б. т.

Однородную систему (из частиц одного сорта). Пусть есть "r" фаз в равновесии.

$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} = \dots = \mu^{(r)}$  - всего "r-1" ур-ий, а незав. переменная

из независимых для рассматриваемой системы:  $(r-1) \leq 2$

$\Rightarrow r \leq 3$  - правило фаз Гиббса.

Более 3х фаз в равновесии быть не может

$f = 2 - (r-1)$

$f = 3 - r$

число незав. фаз.

$r=1 \Rightarrow f=2$

- есть ОКТД

$r=2 \Rightarrow f=1$

- есть  $p = p(T)$

$N(y, x)$

$(x, y)$



Три фазы:

1) Кристаллическая фаза:

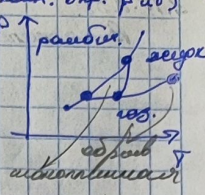
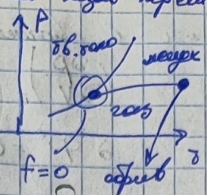
Сеть точек, где  $f=0$ , там существуют 3 фазы - равновесие 3х фаз.

2) Кристаллическая фаза:

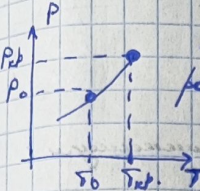
Свойства в равновесии м.б. только при фазе. Сеть точек фазовая

$$m=3, f=0$$

нет изоб. перес. (полюс. опр. р и Т)



Равновесие микросистем и их критическая точка



При изотермическом  $P=P_0$ ,  $T=T_0$  микросистема и пар в равновесии. На графике равновесия сет точек  $(T_{кр}, P_{кр})$  таковы, что при  $T > T_{кр}$ ,  $P > P_{кр}$  двухфазной системы уже нет.

Возьмем в качестве микросистем переменные системы

Формулам температур при фазовом переходе системы:  $V=V_1$  - система переходит в микросистему  $V=V_2$  - в газ.

Масса смеси между  $V_1, V_2$ , масса смеси между фазами

$$M = m_1 + m_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1}; V_2 = \frac{m_2}{\rho_2}$$

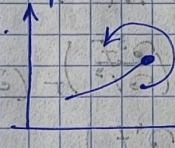
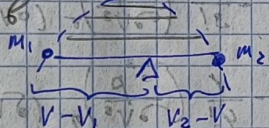
$$V = \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}$$

$$m = m_1 + m_2 \Rightarrow (m_1 + m_2)V = m_1 V_1 + m_2 V_2$$

$$\Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1}$$

- правило рычага, т.к.

отношение масс в смеси и газовой фазе.



можно быть и так (из газа в микросистему) но фазовый переход не происходит - это своего рода микросистема пар. Мы получили 2х фазную систему

Мы говорили, что фазы определяются по-по фазового перехода, на камере сгорания микросистема микросистема  $\Rightarrow$  поведением фазы в камере сгорания микросистема не определено.

Для  $H_2O$ :

$$T_{кр} = 374^\circ C$$

$$P_{кр} = 220 \text{ атм.}$$

для критического состояния  $H_2O$  значения очень большие давления и температура  $\Rightarrow$  мы с этим обычно не сталкиваемся.

Но для  $T < T_{кр}$ ,  $T < T_{кр}$  микросистема, т.к. для микросистемы фазовый переход (пограничный процесс) имеет неопределенность. В  $T$  тем сеть фазов. фаз.  $\Rightarrow$  всегда есть неопределенность микросистема по фазе с микросистемой.



линии все ближе. На линии  $(\partial P / \partial V)_T = 0$  но если  $(\partial^2 P / \partial V^2)_T < 0$ , а у нас  $(\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$  фазовый переход, то линия вырождается в точку  $\Rightarrow$  совпадают микросистема и микросистема фаз фазовый переход  $\Rightarrow$  нет фазового перехода

Постав. вопрос об устойчивости фаз  $(\partial^2 P / \partial V^2)_T < 0$ , а у нас  $(\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$  было  $\Rightarrow$   $(\partial^2 P / \partial V^2)_T > 0$  тогда микросистема микросистема

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial S^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_S - \left( \frac{\partial^2 P}{\partial S \partial V} \right)^2 = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial S \partial V} \right) \delta S \delta V + \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 = 0$$

$$\frac{1}{\partial^2 P} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial S^2} \delta S + \frac{\partial^2 P}{\partial S \partial V} \delta V \right)^2 = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial S^2} \right)_V \left( \frac{\delta S}{\delta V} \right)^2 = \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 = 0$$

$\Rightarrow \delta T = 0 \Rightarrow$  вариация берет для фазового перехода  $\Delta \Phi > 0$  микросистема микросистема



3.10.23.

Выясним, что в статическом состоянии выполняется соотношение:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\delta^2 \Phi^* = 0$$

$$\Rightarrow \delta T = 0, \quad T = T_0$$

Выясним, что в статическом состоянии выполняется соотношение:

$$\Phi^* = U - T \cdot S + p \cdot V; \quad F = U - TS$$

Значит, что для канонической системы  $\Phi$  имеет минимум:

$$\Delta \Phi^* = \Delta F + p_0 \Delta V > 0$$

Рассмотрим кривизну:  $F = F(T, V)$  → равновесие по температуре. Энергетический путь — по изотерме:

$$\delta F = -S \delta T - p \delta V \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\Rightarrow \delta F + p_0 \delta V = -p \delta V + p_0 \delta V = \{ p = p_0 \} = 0$$

$$\delta^2 F = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 = -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 \rightarrow \text{матрица вторых производных}$$

$$\delta^3 F = \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_T (\delta V)^3 = -\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\delta V)^3$$

$$\delta^4 F = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\right)_T (\delta V)^4 = -\frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 p}{\partial V^4}\right)_T (\delta V)^4$$

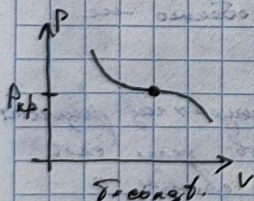
$$\Rightarrow \delta^2 F + \delta^4 F > 0$$

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\delta V)^4 + \dots < 0$$

и.о.б. должны, чтобы неравенство выполнялось

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0$$

→ с точки зрения математического анализа



Пример: газ Ван-дер-Ваальса.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

$$V_{кр} = 3b$$

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{b^2}$$

$$p_{кр} = \frac{a}{27b^2}$$

всегда получим, что  $a, b, p, T$  — положительные величины.

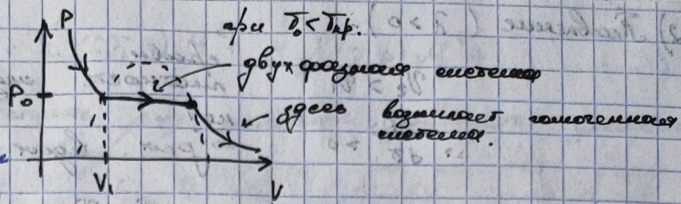
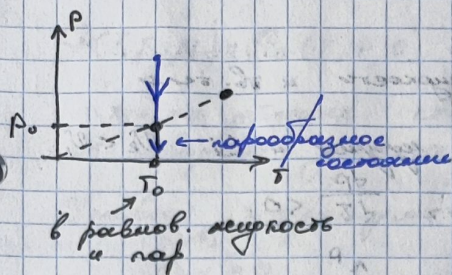
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{1}{87} \frac{a}{b^3} < 0$$

→ все сходится

Рассмотрим условия равновесия. То есть в равновесии должны выполняться условия:

Предположим  $T = const$  и  $V$  — фиксированный параметр.





$T_1 = T_2 = T_0$   
 $P_1 = P_2 = P_0$   
 $\mu_1 = \mu_2$   
 ~ при равновесии двух фаз.  
 (двухфазная смесь)

$\left\{ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{P_0} \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{P_0} \right\}; \left\{ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T_0} \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_{T_0} \right\} \rightarrow$  если это  
 различие между фазами  
 выполняется,  $\rightarrow$   
 т.е. хим. потенциал термостатический.  
 $\rightarrow$  фазовый переход 1-го рода

что это означает физически:  
 $\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = - \frac{S}{N} \leftarrow S = \frac{Q}{T} \leftarrow Q = \mu N \leftarrow dQ = -SdT + VdP$   
 преобразуем.

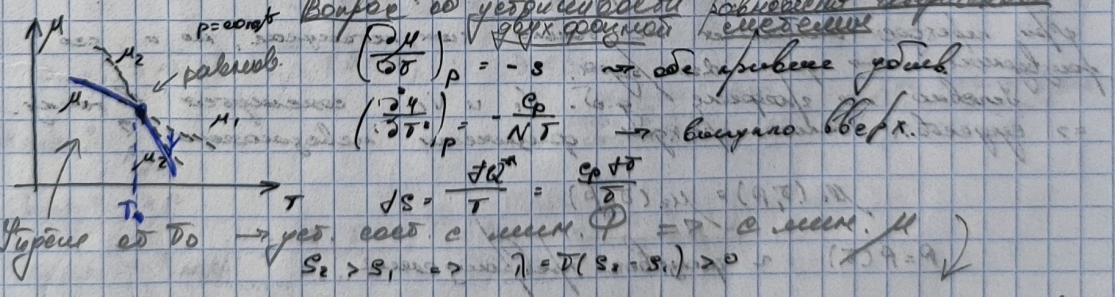
Аналогично:  
 $\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{N} = v \sim$  молярный объем.

Но выполняется  $\mu_1 = \mu_2$ :  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  т.к.  $P = P(T)$   
 $\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT}$

$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$

$\lambda(S_2 - S_1) = Q$  или  $\sigma(S_2 - S_1) = \lambda \sim$  поверхностная плотность энергии перехода  
 $\lambda = \frac{Q}{N}$

$\left\{ \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \right\}$   $\leftarrow$  из-е Клапейрона-Клаузиуса  
 при наличии ур-ий состояния каждой из фаз  
 можно найти ур-е равновесия  
 $P_1 = P_1(T, P) \leftarrow$  при наличии ур-ий состояния каждой из фаз  
 $P_2 = P_2(T, P) \Rightarrow \lambda = \lambda(T) \rightarrow P = P(T) \leftarrow$  двух фаз



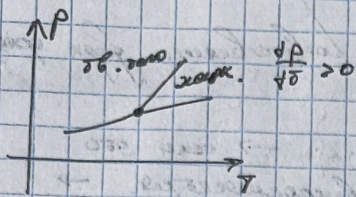
Если попали на кривую  $\mu_1$  или  $\mu_2$  или  $T > T_0 \rightarrow$  находится переход  
 фазы (поток в-ва)  $\rightarrow$  система

Сверхпровод:  
 1) Процесс непереноса: (двух знаков направо по фазе)  
 $\rightarrow$  медл. передача тепла, т.е.  $\lambda > 0$   
 $\rightarrow$  имеет убываю  
 $\Rightarrow \mu_2 > \mu_1$   
 получим  $\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0 \rightarrow$  темп. спадания увелич. с увелич. давления.

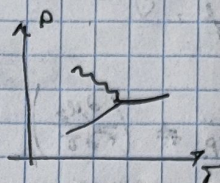


2) Тавление ( $\lambda > 0$ ):

$v_2 > v_1$  сравн. плотность жидкости и жв. тела  
но!  $\Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$  для жидк. жидкост и жв.  $v_2 < v_1$   
 $v_2 < v_1 \Rightarrow \frac{dp}{dT} < 0$



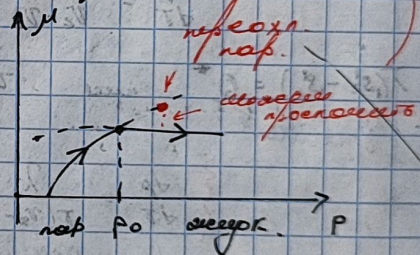
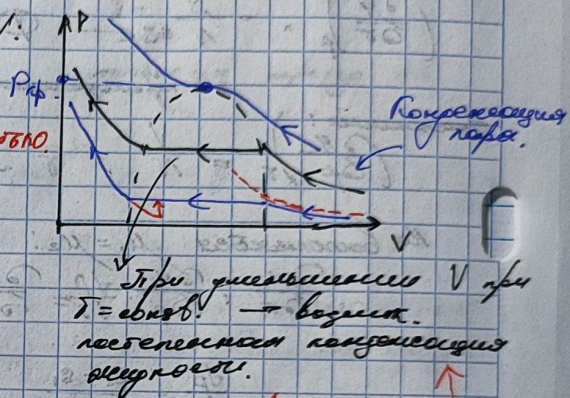
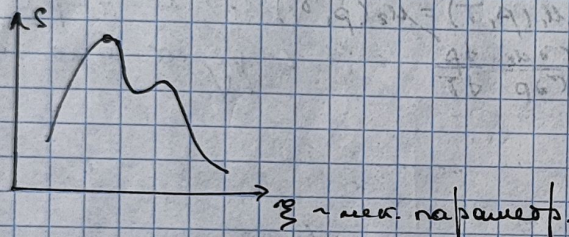
Для жидк.  $\frac{dp}{dT} < 0$



Метаабильные состояния  
Более подробно рассмотрим м-ж

— метабильное состояние  
Такого есть. одн. метаб. устойчивостью

Для метаб. метаб. состояния



Фазовые переходы 2го рода.

Для перехода имеется не только хим. потенциал, но и его производные — др. п. 2го рода.  
Условно на графике ж.т.  $v_1$  и  $v_2$  соединяется в точку.  
 $\Rightarrow$  существов. такого перехода физически невозможно?

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

$P = P(T)$  — фазовое превращение

Когда это бывает на практике? Проводник — сверхпроводник.  
Рассеив. и переход парамагнетика в ферромагнетик.

Термод. потенциал:

$M_2$  — проекция намагниченности. — максимальная намагниченность где  $M \equiv M_2$ .

Допущение, что  $\Phi = \Phi(T, p, M)$  — это зависимость явл.

Можно представить в виде графа: — это непрерывная изогипер.  $M$  и  $M'$  — близки точке перехода



$$\Phi(T, p, M) = \Phi_0(T, p, 0) + \frac{1}{2} \alpha(T, p) M^2 + \frac{1}{4} \beta(T, p) M^4 + \dots$$

только четные степени, не зависят значения от поворота образца в пр-бе. т.к. при повороте температура не меняется

Условие экстремума: что  $\delta\Phi = 0$  ? т.е. свойства минимума

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 0, \quad \text{минимум: } \frac{\partial^2 \Phi}{\partial M^2} > 0$$

$$\alpha M + \beta M^3 = 0 \quad \text{при } M=0 \quad - \text{парамагнетик.}$$

$$\alpha + 3\beta M^2 > 0 \quad \alpha(T, p) > 0 \quad \text{услов. при } \alpha > 0$$

$$2) \quad M^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$$

$$\alpha - 3\alpha > 0 \Rightarrow \alpha(T, p) < 0$$

$$\Rightarrow \beta(T, p) > 0 \quad \text{и } \mu = 0 \text{ при}$$

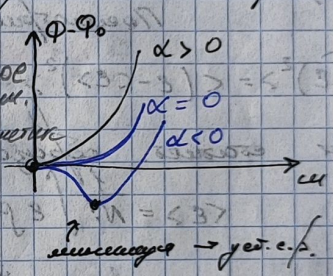
Если парировать  $\alpha(T, p) = 0$  - линия фазового перехода.

Представим в виде ф-ии:  $\alpha(T, p) = \alpha(p)(T - \Theta)$  , где  $\Theta$  темп. Кюри

$$T > \Theta : M = 0$$

$$T < \Theta : M = \sqrt{\frac{\alpha(\Theta - T)}{\beta}}$$

$$T = \Theta : \alpha = 0 ; \beta > 0 \quad \text{парамагнетик}$$



При равновесии:

$$\Phi_{пар.} = \Phi_0(T, p)$$

$$\Phi_{фер.} = \Phi_0 - \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\beta}$$

Можно представить  $\beta = \beta(p)$  - не зависит от температуры.

Ищем для каждого из фаз равновесие: значения

Свободной энергии:

$$S_{пар.} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p$$

$$\Phi = -S/T + V/A$$

$$\Rightarrow S_{фер.} < S_{пар.}$$

$$S_{фер.} = S_{пар.} + \frac{a^2}{2\beta} (T - \Theta) ; \quad T < \Theta$$

Объем:

$$V_{пар.} = \frac{\Phi_0}{2p}$$

$$V_{фер.} = V_{пар.} - \frac{a(T - \Theta)^2 \left[ \frac{2a}{2\beta} \frac{\partial \beta}{\partial p} - a \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right]}{4\beta^2}$$

$$\text{Если } T = \Theta : V_{фер.} = S_{фер.} = S_{пар.}$$

$$V_{фер.} = V_{пар.}$$

Вычислим  $C_p$  по опр-но:

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$(C_p)_{пар.} = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_p$$

$$(C_p)_{фер.} = (C_p)_{пар.} + \frac{a^2 T}{2\beta}$$

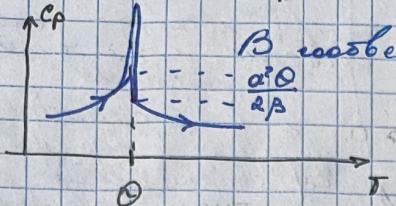
$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$\Rightarrow T = \Theta$  : скачок на  $\frac{a^2 \Theta}{2\beta}$  и фазового экстр. давления.



$$(C_p)_{\text{фер.}} + (C_p)_{\text{пар.}} = \frac{\alpha^2 \Theta}{2\beta}$$

Зависимость  $C_p(T)$ :



В соответствии с соотношениями.

Экспериментально при  $T \rightarrow 0$  возникает величина не зависящая от температуры.

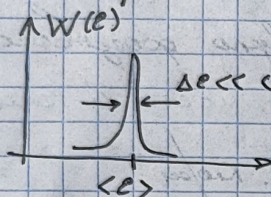
Методом составления уравнений для д.п. до д.р.

### Уравнения в равновесии

Эти уравнения являются уравнениями равновесия с термостатом. Получили, что было ранее Гиббса и др. — универсальное соотношение.

Получили оценку уширения:

$$\frac{\Delta \epsilon}{\langle \epsilon \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$



Что получается из закона распр. Гиббса более точно? Рассмотрим дисперсию флуктуаций:

$$\langle (\delta \epsilon)^2 \rangle = \langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$$

Считаем статистический образ на основе теории вероятности.

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{N!} \int \epsilon p(\epsilon) \Omega(\epsilon) d\epsilon$$

$\Omega(\epsilon) = \frac{dV_{\text{эф}}}{d\epsilon}$  — объем фазового пространства, занимаемого микроскопическими состояниями системы.

где

$$p(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{-\frac{F-\epsilon}{\Theta}}$$

$$\text{где } \Theta = kT$$

$$\langle \epsilon \rangle = \int \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{-\frac{F-\epsilon}{\Theta}} \Omega(\epsilon) d\epsilon \quad \text{— ш. и интегр.}$$

$$\Theta e^{\frac{F}{\Theta}} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int e^{-\frac{F-\epsilon}{\Theta}} \Omega(\epsilon) d\epsilon \right) = \langle \epsilon \rangle$$

выполним условие нормировки:

$$\frac{1}{N!} \int p(\epsilon) \Omega(\epsilon) d\epsilon = 1$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \Theta e^{\frac{F}{\Theta}} \frac{\partial}{\partial \Theta} (e^{-\frac{F}{\Theta}})$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

Вспомогательное, что дает термодинамика:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \Rightarrow \langle \epsilon \rangle = F + TS \equiv U$$

Проверим сл-но этого соотношения. Считаем  $\langle \epsilon^2 \rangle$ :

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int e^{-\frac{F-\epsilon}{\Theta}} \Omega(\epsilon) \epsilon^2 d\epsilon = \Theta^2 e^{\frac{F}{\Theta}} \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \left( \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int e^{-\frac{F-\epsilon}{\Theta}} \Omega(\epsilon) d\epsilon \right) = \Theta^2 e^{\frac{F}{\Theta}} \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} e^{-\frac{F}{\Theta}}$$

$$= \Theta^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + F \frac{1}{\Theta^2} - \frac{1}{\Theta} \frac{\partial F}{\partial \Theta} \right) = \dots$$



$$F = U - TS$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon^2 \rangle = U^2 + \theta^2 \frac{\partial U}{\partial \theta}$$

Замечание! Предполагаем, что объем системы не меняется.

Учитывая:  $\frac{\partial U}{\partial T} = C_V$   $\langle \epsilon^2 \rangle = U^2 + K^2 T^2 \frac{1}{K} C_V = U^2 + K T^2 C_V$

$$\langle (\delta \epsilon)^2 \rangle = C_V K T^2$$

Возьмем одноатомный газ:  $U = \frac{3}{2} N K T \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} N K$

Можно посчитать  $\Rightarrow \frac{\sqrt{\langle (\delta \epsilon)^2 \rangle}}{U} = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{\sqrt{N}} \rightarrow$  сравн с макс. выражением, что есть зав-ть от  $N$

$$\langle N^2 \rangle = \int N^2 e^{-\frac{N}{K T}} \frac{1}{N!} dN \quad \text{где } \frac{1}{N!} = \frac{1}{(2\pi N)^{1/2}} \sim \text{микроcanonical}$$

$$\textcircled{3} K T e^{-\frac{N}{K T}} \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \int N e^{-\frac{N}{K T}} \frac{1}{N!} dN \right\} \textcircled{3} \quad \text{N-большой эффект, возмущен}$$

$$\textcircled{3} K T e^{-\frac{N}{K T}} \left\{ -\frac{\langle N \rangle}{K T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right\} e^{-\frac{N}{K T}}$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\langle N \rangle \sim \text{было ранее}$$

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 + K T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$$\left\{ \langle (\delta N)^2 \rangle = \frac{K T}{\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}} \right\} \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} = 0 \quad U = \frac{3}{2} N K T \rightarrow N = \langle N \rangle$$

$$S = \frac{3}{2} N K \ln(2\pi N K T) + \frac{5}{2} N K - 3 N K \ln(2\pi N K T) + N K \ln \frac{V}{N}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{K}{\langle N \rangle}$$

В итоге получим:

$$\left\{ \langle (\delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle \right\} \rightarrow \text{отклонение зависит от числа частиц.}$$

Квази-термодинамическая теория равновесной флуктуации

Принцип Больцмана:  $\frac{\Delta W}{K} \sim e^{-\frac{\Delta W}{K}}$  — принцип Больцмана

на-то вер-то неравн. состояний  $\frac{P}{P_0} = e^{-\frac{S-S_0}{K}}$  Отклонение от равновесия в расч. наос. корр-ей знаменателем некоторой т/д. величины

Введем отклонение от величин:  $\mathcal{F}(\epsilon, N, V, P, \dots)$



$$p(x) = c e^{\frac{S(x) - S(x_0)}{\kappa}}$$

Примем отклонение малое:

$$|x - x_0| = |x| \ll x_0$$

$$S(x) = S(x_0) + \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_0 = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 < 0 \quad \leftarrow \text{Поскольку в равновесии энтропия имеет макс. значение}$$

$$\frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 = -\lambda, \quad \lambda > 0$$

$$\Rightarrow p(x) = c e^{-\frac{\lambda x^2}{2}} \quad \leftarrow \text{нормальное распределение}$$

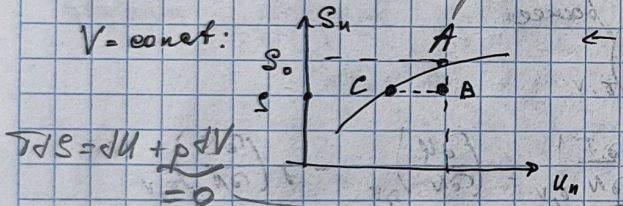
$$\lambda x_0^2 \gg 1 \quad c \int e^{-\frac{\lambda x^2}{2}} dx = 1 \quad \leftarrow \text{нормировка}$$

$$\Rightarrow c = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \quad \Rightarrow p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right\}$$

Как связано с термодинамикой? с конкретными физ. величинами

$$S_n = S_n(U_n) \quad \Rightarrow \text{можно выразить энтропию через состав системы при фикс. V}$$

V = const:



Откуда следует такой вид:

$$\left(\frac{\partial S_n}{\partial U_n}\right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S_n}{\partial U_n^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U_n}\right)_V$$

Рядом с с.р. А и есть флуктуации  $\rightarrow \delta^2$ . Но - свобод. с.р. Кто знает, что в равнов. галло? Но у нас едущий, не-то параметр, В-параметр, составление. Какие-то параметры опр-ть не можем. Но вых. эмерсия не должна иметь.  $\rightarrow$  светом движущая. Энтропия имеет предел по принципу суперпозиции.

Поставим в с.р. - это означает работу, которую можно совершить над выделенной малой частью системы для перевода ее из состояния с.р. в состояние В (при S = const) в с.р. В случае неравновесия

$$T dS \geq dU - dA^* \quad \sim \text{по пути неравенство Клаузиуса.}$$

Смещение В из А имеет  $\rightarrow$  АВС возможный процесс:

$$S - S_0 \approx - \left(\frac{\partial S_n}{\partial U_n}\right)_n A^*_{\min}$$

$$\left(\frac{\partial S_n}{\partial U_n}\right)_n = \frac{1}{T_0}$$

$$\Rightarrow p = c \exp \left\{ -\frac{A^*_{\min}}{\lambda \delta^2} \right\}$$

тем. в равнов.  $\sim$  ф-я распредел. для неравн. флуктуаций. все. где  $A^*_{\min}$  мин. работа, чтобы из равн. с.р. перейти в неравн. В.



10.10.23.

Как определить  $A_{min}^*$ ?

$$\rho(x) = C e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

или-то вероятности флуктуации.

Пусть есть нек. теплоизолир. систему и рассм-и состоят  $S$ , где происходит флуктуация, при этом  $m, \equiv m = const$ .



Полная внутр. энергия сохр-ся:

$$U + U_0 = const; \quad V + V_0 = const$$

Из 1-го принципа:

"0" - отн. ко 2й среде.

$$\Delta U = \Delta Q_1^* + p_0 \Delta V_0 + A_{min}^*$$

или среднего посылается

$$\Delta V_0 = -\Delta V$$

Рассмотрим в удобном виде:

$$A_{min}^* - p_0 \Delta V = \Delta U - \Delta Q_1^*$$

Для теплообмена только с одной средой и процесс.

$$\Delta Q_1^* = \Delta Q_2 = -\Delta Q_2^* = -T_0 \Delta S_0 \leftarrow \text{из 2го пр.}$$

$$\Delta S_0 = -\Delta S$$

В итоге получим к виду:

$$A_{min}^* = \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V$$

Введем термодин. потенциал Гиббса:

$$\Phi^* = U - T_0 S + p_0 V \quad T_0 = const, p_0 = const \Rightarrow$$

$\Rightarrow A_{min}^* = \Delta \Phi^* \approx \left\{ \begin{array}{l} \text{Флуктуации малы, можно} \\ \text{по ним разложить в ряд} \end{array} \right.$

$$\Delta \Phi^* = \delta \Phi^* + \frac{1}{2} \delta^2 \Phi^* + \dots$$

$$\delta \Phi^* = 0 \Rightarrow A_{min}^* = \frac{1}{2} \delta^2 \Phi^* = \left\{ \begin{array}{l} \text{вид } S \text{ и } V \text{ флукт.} \end{array} \right\} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial S^2} \right)_V (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \left( \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial V^2} \right)_S (\Delta V)^2 \right]$$

Если внимательно посмотреть, то можно показать:

$$A_{min}^* = \frac{1}{2} \left[ \Delta S \cdot \Delta \left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial S} \right)_V + \Delta V \cdot \Delta \left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial V} \right)_S \right] \quad \Delta S, \Delta P, \Delta T, \Delta P - \text{случайные отклонения от равнов. значений}$$

Например:  $\Delta \left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial S} \right)_V = \left\{ \begin{array}{l} \text{но отн. ко } T \end{array} \right\} = \left( \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial S^2} \right)_V \Delta S + \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial V \partial S} \Delta V$

$$\left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial S} \right)_V = T; \quad \left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial V} \right)_S = p$$

$$\Rightarrow A_{min}^* = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V)$$

Рассеивание в флуктуациях (отклонения от равнов.)  $T$  и  $V$ : (независим.)



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

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

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

$$p \sim \exp \left\{ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \right\} \rightarrow \text{функции экстремума}$$

$C_V > 0$  - всё хорошо

в состоянии равновесия показатели

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

$\Delta T$  и  $\Delta V$  - независимы?

$$\Rightarrow \langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$$

Для какой-то функции величина мала, сравнима с  $p(x)$   
 $\Rightarrow \langle x^2 \rangle$  - получается

Гауссово распр. можно написать по-другому:

$$p = C e^{-\frac{x^2}{2\lambda^2}} \text{ где } \langle x^2 \rangle = \lambda^2$$

$$\text{тогда: } \langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Зп.  $pV = kNT$   
 $C_V = \frac{3}{2} Nk$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{kNT}{V^2}$$

Тогда дисперсия (мощность)

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle}}{T} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta V)^2 \rangle}}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Физическое значение имеет дисперсия мощности

$$pV = Nm_0 \quad \leftarrow \quad p \cdot V = \frac{m}{V} \cdot V = m$$

масса средней частицы

$$N = \text{const} \Rightarrow \Delta p V + p \Delta V = 0$$

$$\frac{\Delta p}{p} = -\frac{\Delta V}{V}$$

$$\frac{\langle (\Delta p)^2 \rangle}{p^2} = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = -\frac{kT}{V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

$$u = \Delta Q = p \Delta V = T \Delta S - p \Delta V$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T} \text{ соот. Максвелла}$$

Физическое значение  $\rightarrow$  физический показатель флуктуирует  $\rightarrow$   
 атмосфера имеет неоднородность  $\rightarrow$  "подтекает" свет как  
 рассеивается.  $\Rightarrow$  Рамановское рассеив.  $\sim \omega^4 \rightarrow$   
 малые значения частот  $\rightarrow$  в основном излучает свет.

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



$$\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$$

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

$$= -kT \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 + c_V k T^2$$

Сравним с результатом, который получили из классического рассуждения. Это не было. Но! По рассуждению было предположение об отсутствии упорядоченности.

Рассуждение о флуктуациях большого макроскопического тела.

Пр. 1. Пусть есть макроскоп. тело  $M$  в равновесии с теплом с т.з. микромира?

$A_{\min}^*$  - мин. работа, чтобы оторвать эту систему от нуля эн-ти. Это просто измен. кин. энергии.

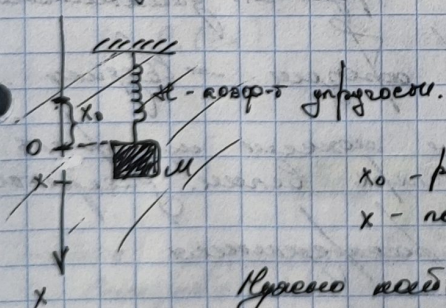
$$\Rightarrow A_{\min}^* = \frac{M \bar{v}^2}{2} \sim \text{к-ть ускор. масс}$$

$$\rho \sim \exp \left( - \frac{M \bar{v}_x^2}{2kT} - \frac{M \bar{v}_y^2}{2kT} - \frac{M \bar{v}_z^2}{2kT} \right)$$

Аналогично можно получить распределение:

$$\langle (\Delta v_x)^2 \rangle = \frac{kT}{M} \sim \text{результат броуновского движения}$$

Пр. 2. Пружинные отклонения груза, висящего на пружине



Учитаем, что вес  $m$  в вакууме, а в мех. колеблется с грузом при темп.  $T$ .  $\Rightarrow$  след. образом смещается тело.

$x_0$  - расхождение в вакууме  
 $x$  - положение пружины. (реальное раз.)

Пусть будет  $A_{\min}^*$ : мин. механик. из ЗСЗ:

$$A_{\min}^* = \left[ \frac{1}{2} k (x + x_0)^2 - M g x \right] = \frac{1}{2} k x_0^2 = \frac{1}{2} k x^2$$

при малых раздвиг.

$$x_0 = \frac{M g}{k}$$

$$F_s = -k(x + x_0)$$

$$\Rightarrow A_{\min}^* = \frac{x^2 k}{2} \sim ?$$

Отклонение:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{k}$$

Если изотермическое:  $M = \frac{\rho}{g} x_0$

$$\text{Ошибка по массе: } \Delta M = \frac{\rho}{g} \sqrt{\frac{kT}{k}} = \frac{\sqrt{kT \rho}}{g}$$



Относит. погрешность.  
 в квант.-мех. теориях  
 $\frac{\Delta M}{M} = \frac{\sqrt{\hbar E_0}}{M c^2}$   
 — функция результатов. — это еще не дано  
 неперем. фидофид — невозможно добиться  
 системы вблизи.

## Квантовая статистическая физика

Функция квант.-мех.:  $\Delta p_i \cdot \Delta q_i \geq \frac{\hbar}{2}$

Для полного описания квант. мех. системы необход. знания  
 все одновременно измеримые величины (координаты, импульсы)  
 ~ квантовое состояние

$\psi(q, t)$

$q = q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$

$$\langle f \rangle = \int \psi^*(q, t) \hat{f} \psi(q, t) dq$$

оператор нек-ой физ. величины

$$\psi(q, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(q)$$

~ разложение по собств. ортам квант. оператора.

$$\int \psi_m^* \psi_n dq = \delta_{mn} \quad \text{— ортонормированность}$$

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m f_{nm}, \quad \text{где } f_{nm} = \int \psi_m^* \hat{f} \psi_n dq$$

$$\langle f \rangle = \sum_n |c_n|^2 f_n, \quad \leftarrow \text{если выбираем собств. ф-ции } \hat{f} \psi_n = f_n \psi_n$$

вер-но того, что сл. вел.  
 будет  $f_n$

$$f_{nm} = f_n \delta_{nm} \quad \sim \text{матр. элемент в собств. представл. диагональ}$$

В квант. мех. физ. вел. имеют непер. фазы — велич.  
 по-то вероятности

Но теперь в результате  $f$  — мы можем измерить  
 какое-то собств. значение  $f_n$  — теперь велич. дискретна  
 с нек. вер-но  
 $\Rightarrow c_n$  — ф-я состояния, распределенная

17.10.23.  $\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n$

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq$$

Представим у кого-то измер.

$$\psi(q, t) = \psi_n - \text{с.ф.}; \quad c_n = 1; \quad c_{n \neq n} = 0 \quad \Rightarrow \langle f \rangle = f_n \text{ — фактически не меняется}$$



Описание с полнотой изображен объектов:

$C_n^* C_m \Rightarrow \rho_{mn}$ , тогда среднее значение будет иметь вид

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm} f_{nm}$$

Условие нормировки:

$\int \psi \psi^* dq = 1$ , если представить в виде разложения по собств. ф-н.

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m \int \psi_n^* \psi_m dq = \{ \text{упр. ортогональн.} \} = \sum_n C_n^* C_n = 1$$

$$\Rightarrow \sum_n \rho_{nn} = 1; \quad \rho_{nm} = \rho_n \delta_{nm} \Rightarrow \rho_n = \rho_{nn}$$

$\Rightarrow$  Матрица плотности (хар.)  $\rightarrow$  диог. элементом является ф-я вол. распределения.  
 $\rho$ -я распредел. опис. диогр. сл. вел.

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} = \frac{i}{\hbar} \sum_k (\rho_{mk} H_{kn} - H_{mk} \rho_{kn}) \right\} \sim \text{ф-на Меймана (по пути}$$

где  $H_{nk} = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_k dq$  поступаем, а потом будем проверять)

Можно переписать: (в операторном виде)

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

Если  $\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0$ , тогда  $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$

$\rightarrow$  можно найти, есть ли стационар. движение

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \rho_{mn}$$

$\rightarrow$  по пути постулируется соотношение между матрицей  $\rho$

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n, \quad \hat{H} \psi_m = E_m \psi_m$$

$$\rho_n = \rho_n(E_n) \rightarrow \text{зависит только от энергии}$$

### Квантовое статистическое распределение

- отнес. к замкнутой системе, находящейся в состоянии с энергией  $E$  и занимающей квант.

$\rightarrow$  Ограничения более жесткими условиями:  
 $\Omega \gg D(E) \sim \text{ур. расст-е между уровнями}$

используем условия  $\Delta E \ll D(E)$  } г.д. выполнение эти условия (но на практике выполняется только)  
 $\Delta E \Delta t \geq \hbar$  } могут нестр-но "энергия - время"

$$E_0 = E_n$$

$$\rho_n = \delta_{nn} \Rightarrow \sum_n \rho_n \rho_n = 1$$

$\nwarrow$  ↗

равность вырожденная уровни  $E_n$

Если так замкнутой, то единств. будет вост-ся по уровням  $E_n$ .



Тогда получим:

$$c = \frac{1}{g_n} \text{ — если } g_n \neq 0 \rightarrow \text{это экзотический случай}$$

В реальном случае можно ввести приближенно непрерывное распределение.

$$p_n = c \delta(E_n - E_0)$$

→ делая — дробится.

Условие нормировки:

$$\int p_n dT = 1 \Rightarrow \int p_n(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = 1.$$

$$E_n \rightarrow \epsilon$$

$$p_n = c \delta(\epsilon - E_0)$$

Важно найти константу c:

$$c = \frac{1}{g(E_0)}$$

происходит вращение энергетич. уровня.

Получим распределение:

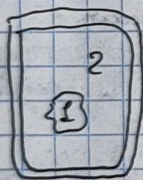
$$p_n = \frac{1}{g(E_0)} \delta(E_n - E_0)$$

~ для систем, близких к вырожденной

~ вероятность n-го состояния

Квантовое каноническое распределение

~ система находится в равновесии с термостатом



1 — сист. из большого числа частиц.

2 — —//—, больше явл. для 1 термостатом

Выводимо в макроскопическом смысле выводим все свойства из одного постулата перейти к другому. Как?

Нужно заменить  $H \rightarrow E_n$  на одно из свойств системы

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{\theta}}$$

где  $\theta = k\theta$  — абс. темп. термостата.

Аналогичное условие нормировки:

$$\sum_n p_n g_n = 1$$

~ по условию суммирования по всем квантовым состояниям.

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{\theta}}$$

~ статистическая сумма.

Введем понятие энтропии, записав, через абс. энергию. Как это выразить в квантовой?

$$F = -kT \ln \left( \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H}{kT}} \frac{dV d\epsilon}{(2\pi\hbar)^3} \right)$$

интерпр. эквив. принцип по квантовым состояниям

по условию  $\theta = kT$  — квантовое эквив. экстрем. макс. энтропии

$$p_n = \exp \left\{ -\frac{F - E_n}{k\theta} \right\}$$



Найдём среднюю энергию:

$$\langle E \rangle = \sum_n g_n E_n p_n = \sum_n g_n E_n \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E_n}{\theta} \right\} = \frac{1}{Z} \sum_n g_n E_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{\theta} \right\} =$$

$$= \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sum_n g_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{\theta} \right\} \right\} = \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \theta \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}$$

Информация:

$S = -k \ln \Delta \Gamma$ , где  $p_n(\langle E_n \rangle) \Delta \Gamma = 1 \rightarrow$  выберем  $\Delta \Gamma$  минимально в состоянии  $\theta \Delta E$

$S = -k \ln \{ p_n(\langle E_n \rangle) \} \rightarrow$  можем здесь сразу вывести.

$$S = -k \langle \ln \{ p_n(E_n) \} \rangle$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_n g_n p_n \ln p_n$$

### Средняя энергия квантового осциллятора

Дискретный набор энергий (резансы):

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

Вспомогательная информация: систему большого числа независимых осцилляторов

Если осцилляторы не взаимодействуют  $\rightarrow$  можно опр-ть среднюю для 1.  $\rightarrow$  можно усреднить.

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{\theta} \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega}{\theta} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right\} = \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega}{2\theta} \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega}{\theta} n \right\}$$

$$= \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q} \right\} \text{ где } q = \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega}{\theta} \right\}$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{\exp \left\{ -\frac{\hbar \omega}{2\theta} \right\}}{1 - \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega}{\theta} \right\}}$$

Тогда можем опр-ть среднюю энергию:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp \left\{ \frac{\hbar \omega}{\theta} \right\} - 1}$$

Чисел можно переписать:

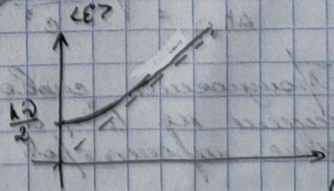
$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp \left\{ \frac{\hbar \omega}{\theta} \right\} - 1}$$

Нужно сравнить с класс. случаем, тогда получим:

$$\langle E \rangle = k\theta$$

Если  $\theta \rightarrow 0 \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2}$  — энергия нулевых колебаний осциллятора

Как перейти к класс. случ.  $\hbar \omega \ll k\theta \Rightarrow \langle E \rangle = k\theta \rightarrow 0$





# Равновесное Э/М излучение

Для векторного потенциала волновое уравнение:

$$\Delta A - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 0$$

$$\vec{A} = \vec{q}_k \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \rightarrow \text{разложение по плоскости волны.}$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\frac{\partial^2 \vec{q}_k}{\partial t^2} + k^2 \vec{q}_k = 0 \quad \rightarrow \text{др-е незатух. гармон. осциллятора.}$$

$$\omega = k c$$

Собственные волны: (моды)  $\rightarrow$  отсюда? Из условия на периодичность волн. вектора

$$\frac{2L}{\lambda_k} = n_k, \quad n_k = 1, 2, 3 \quad \text{где } \lambda_k = \frac{2\pi}{k_k}$$

Аналогично можно написать по другим осям.

$$k_x L = \pi n_x$$

$$k_y L = \pi n_y$$

$$k_z L = \pi n_z$$

где  $c =$  и интер. как куба.

$$\omega = kc = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \cdot c$$

Можно ввести  $k$ -преобразование.

Хотим переписать вол-во осциллятора? ед. объема

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{\pi^3}{L^3} (\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z)$$

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{L^3}{\pi^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left\{ V = L^3 \right\} = \frac{V}{\pi^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$$

Кубиком представ. по сферич. слою. Как интер. тогда можно зная  $k_x, k_y, k_z \rightarrow$  угол,  $\frac{V}{\Omega}$ .

$$\text{интер? } \Delta n_x = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

$$\Delta n_{\omega} = (2\pi)^3 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega$$

$$\Delta n_{\omega} = V \cdot \frac{4\pi \omega^2}{c^3} d\omega = 2\pi \cdot d\omega$$

$L^3 \rightarrow V$ ,  $V$  - равновесие в том, что об форме резонатора ничего не зависит

Проще всего "равновесие". Где? Заложено в наших  $L^3$ , а  $V$  для равнов. резонатор. системы завис. параметров только от интер. параметров  $V$ .

27.10.23

Вспомогательное:

$$\Delta n_{\omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

где  $V = L^3$  - размер кубич. резонатора.

$$\Delta n_{\omega} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = \frac{4\pi V}{c^3} \omega^2 d\omega = 2\pi \cdot d\omega$$

просто учесть что для каждой оси  $\rightarrow$  есть два волн. с разл. напр.



$$\left\{ \rho_{\omega} = \frac{8\pi\omega^2}{c^3} \langle \varepsilon(\omega) \rangle = \frac{8\pi\omega^3 h}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} \right\} \leftarrow \text{но здесь не вставляем энергия иррелевант}$$

спектральная плотность энергии ф-на Планка кол-во осцил. на м.ср. как? Можем при  $T=0$  брать до некоего предела.

1) В пределе  $h\omega \ll kT$  в экстрем. малом ф-ле Рэлея - Дингемана.

$$\rho_{\omega} = \frac{8\pi\omega^2}{c^3} kT$$

классический предел

2)  $h\omega \gg kT$  - ф-ла Вина.

$$\rho_{\omega} = \frac{8\pi\omega^3 h}{c^3} e^{-\frac{h\omega}{kT}}$$

экстрем. малый

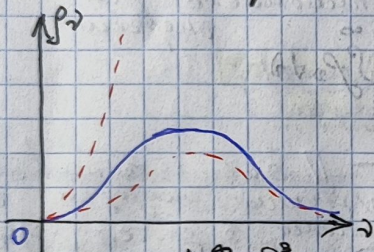
Здесь экстрем. (3-й максимум Вина):  $\omega_{\max} = \frac{3kT}{h}$

из ф-лы Планка.

$$\frac{d}{d\omega} \left( \frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} \right) = 0 \Rightarrow \omega_{\max} = 4.8 \frac{kT}{h}$$

Все эти формулы соответствуют эксперименту

качественные графики. В соотв. с законом равновесия возбуд. все ф-ны, с равной вероятностью, при терм. равновесии возд. все волны.



$$U = \int \langle \varepsilon(\omega) \rangle \omega d\omega = V \int \rho_{\omega} \omega d\omega$$

кол-во осцил.

$$U = V \cdot \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} d\omega = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{kT^4}{h^3} V \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx =$$

$$\Rightarrow U = \sigma T^4 V, \text{ где } \sigma = \frac{15}{16} \frac{\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} \sim \text{постоянная Стефана - Больцмана}$$

$\int_0^{\infty} \omega^3 d\omega \rightarrow \infty \Rightarrow$  закон Рэлея - Дингемана не работает (УР - катастрофа)

$U = \text{const}$  при расширении в вакууме при  $T=0$  в температур. интервале  $\Rightarrow$  при  $V \rightarrow \infty$  реликтовое излучение  $\Rightarrow T \sim 2,7 K$   $\Rightarrow \omega_{\max}$  сейчас  $\omega_{\max} \sim 1 \text{ мкм}$   $\Rightarrow$  3-й СВ объясняется.

При изотермическом расширении:

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

$$T dS = dU + P dV$$

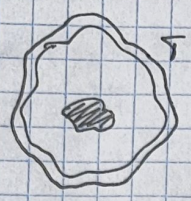
Горюхиновка  $U = \sigma T^4 V \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{T} + \sigma T^3 V$

$$P = \frac{1}{3} u, \text{ где } u = \frac{U}{V} \sim \text{плот. д/я энергии.}$$

Замечание: при выводе ф-лы Планка не учли энергию нулевых колебаний  $\rightarrow$  если переписать в интеграл  $U \rightarrow$  даст расхождение. Физ-е нулевых колебаний подтверждено.



Нужно решить - то есть логически обосновать - то есть своё сф. с  
 вакуума. Если проблема с вакуумом, то в вакууме  
 электромагнитное поле. Если в вакууме - то в вакууме не может  
 если учесть термодинамику физики физиков



Поместим материал. тело, находясь в  
 равновесии с термодинамикой и ф.м  
 излучением.

Введем нек-ую сф. величину  $\pi$ , браться которого разрешат  
 ф.м. излучения.

$f_{\pi}$  - спектр нек-го в сф. телесном, в сф. телесном углу

$$f_{\pi} = \frac{1}{4\pi} f_{\Omega}$$

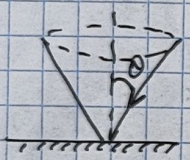
Пл-ть потока энергии:  $\vec{J} = \vec{J}_{\Omega} \omega$

Протекать потока с энергией  $\omega$  в  $d\Omega$

$$\Rightarrow c f_{\pi} d\Omega d\Omega = \frac{1}{4\pi} f_{\Omega} d\Omega d\Omega$$

плотность ф.м  
 энергии

Если вакуум  $\nu_f = 0 = \nu_p$ , а  $w = \int f_{\Omega} d\Omega$



$$\frac{c}{4\pi} f_{\Omega} \cos \theta d\Omega \cdot 2\pi \sin \theta d\theta$$

- П энергия в нек-ой области  
 ф.м. излучения в сф. тел. углу

Если ввести понятие, спектральная плотность тела:  $A(\nu, \theta)$   
 Делаем предположение, что тело излучает на всё нек-  
 мающее - если поверхность излучает.

$$\frac{c}{4\pi} f_{\Omega} A(\nu, \theta) \cos \theta d\Omega \cdot 2\pi \sin \theta d\theta$$

↓  
 доля  
 энергии  
 ↓  
 доля излуч.  
 энергии

→ Число было равно  
 сколько поглощал. → сколько же  
 излучал.

$$\left\{ J(\nu, \theta) = \frac{c}{4\pi} f_{\Omega} A(\nu, \theta) \cos \theta \right\} \sim \text{для любого тела}$$

излучения Кирхгофа

$$\int J(\nu, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta = c \cdot \frac{f_{\Omega}}{4\pi} \int A(\nu, \theta) \cos \theta d\Omega$$

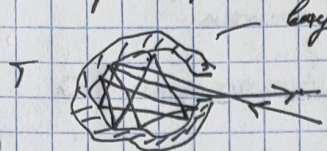
Самый общий случай - представляется ещё ф.м. излучения:

$$\oint J(\nu, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{c}{4\pi} \oint f_{\Omega} A(\nu, \theta) \cos \theta \pi \sin \theta d\theta d\Omega$$

Сф. ф.м. излучения, излуч. тело, которое поглощает всего  
 поровну ф.м. излучения:  $\left\{ A(\nu, \theta) = 1 \right\}$



Например, полость.



лучи порыв итд. сачеб

Св. луч. и дуге излучения  
и тепло

$$J_0 = \iint \Pi(\theta, \theta) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{c}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} 2\pi \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi$$

Представим ф-лу Планка:

$$\left\{ J_0 = \frac{c}{4V} U = \frac{c}{4} \frac{U}{V} \right\} \text{ где } \frac{U}{V} = \frac{c}{4} \frac{U}{V}$$

Вводится эргодическая температура:  $\frac{U}{V}$  - это частота излучения  
и тепло

$$J_{\text{эфф}} = \frac{1}{4\pi} J_0(\text{эрфф.}) \leftarrow \text{представим ф-лу Планка и выразим эрфф}$$

$$J_{\text{эфф}} = \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{1}{1 + \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{J_{\text{эфф}}}} \right\} \text{ Источники излучения, излучения}$$

### Квантовая теория тепловых излучений

Тепловое излучение в микролампе общ. темп.

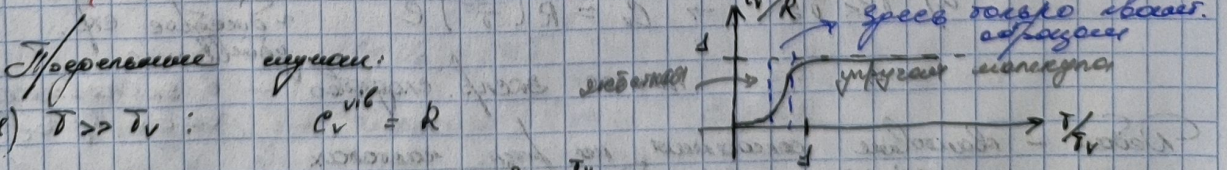
Рассм. теперь 2х атомов, газ - газы больше энергии  
свободны. + есть лампа. отп. друг друга. Такая лампа  
микролампа рассм. об квантово. в термодинамике при темп.  $T$

$$U_{\text{вib}} = N \langle E(\omega, T) \rangle \text{ Они участвуют в квант. движении, которое}$$

$$\left\{ C_v^{\text{vib}} = \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V \right\} \text{ - представим ф-лу для св. энергии. энергии. Темпер.}$$

$$\langle E(\omega, T) \rangle = \frac{\frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}}{2} \text{ при } T \gg T_v \rightarrow \text{не зависит от } C_v$$

$$\left\{ C_v^{\text{vib}} = R \left( \frac{h\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\omega}{kT}}}{(e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1)^2} \right\} \text{ где } T_v = \frac{h\omega}{k}, R = N^* k$$

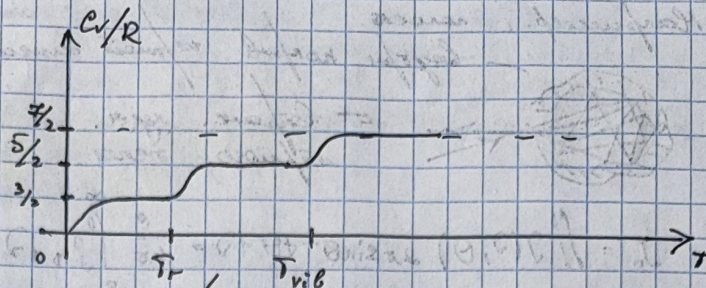


При малом  $T$  увеличивается лампа. ст. свободы

Ротационная температура:  $T_r = \frac{h^2}{2Ik}$  при  $T \gg T_r \rightarrow$  в основном молекулы вращаются  
при  $T \ll T_r \rightarrow$  вращение заморожено



# Квантовый эффект



Можно считать, что эти температуры:

для  $H_2$ :  $T_v \approx 6000 \text{ K}$  ~ вращательная темп.  
 $T_r \approx 85,4 \text{ K}$  ~ ротационная темп.  
 Между  $T_r$  и  $T_{vir}$  кол-во ст. свободы замораживается

31.10.23:

Температура диссоциации:  $T_{дис} \sim \frac{E_{дис}}{k} \sim 53000 \text{ K}$   
 расчет по формуле не на самом деле и др. при меньших температурах.

## Квантовая теория теплоемкости Эйнштейна

Закон Дюлонга - Пти:

$$C_v = 3R$$

Основан на ЭПР и теореме о вириале: 3D класс. осцилл.

С показателем  $T$  закон нарушается  $C_v \uparrow \rightarrow$  на классич. переходе объяснять невозможно.

Эйнштейн - класс. осцилл. представить как набор независим. осцилляторов.

Внутр. энергия:  $U = N \langle \epsilon(\lambda, T) \rangle$  - ср. энергия в осцилляторе.

Решаем:  $\langle \epsilon(\lambda, T) \rangle = 3 \left( \frac{\hbar^2}{2} + \frac{\hbar^2}{e^{\frac{\hbar^2}{kT}} - 1} \right)$  - хвост квантового осциллятора

По теории Эйнштейна:

$$C_v = 3R \frac{\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{\frac{T_0}{T}}}{\left(e^{\frac{T_0}{T}} - 1\right)^2} \quad \text{где } T_0 = \frac{\hbar^2}{k} \text{ - темп. Эйнштейна}$$

при переходе:  $T \gg T_0 \rightarrow C_v = 3R$

2)  $T \ll T_0 \rightarrow C_v = R \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_0}{T}}$  - дискретное экр.

малое экр. сходство - в эксперименте закон Брай

Дебай - квантовые колебания на разн. частотах.

$$U = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{3N \hbar \omega_k}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{3N \hbar \omega_k}{e^{\frac{\hbar \omega_k}{kT}} - 1}$$

но - энергия нулевых колебаний, нет  $T$

$$U = \int \langle \epsilon(\lambda, T) \rangle g(\lambda) d\lambda$$

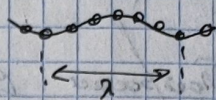
Предположения: 1) В тверд. теле много разн. осцилляторов независим.



2) В колебл. контурах сепитаторов явл. не отдельные атомны, а явл. упрощен и перемещаемые колебания.

Кв. сепитатор  $\equiv$  другие волны  $\equiv$  фазоны.

$$\rightarrow \epsilon_0 = V \cdot 4\pi \bar{v}^2 \left( \frac{1}{v_c^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$



раз. эк-вб  
продольных волн

поперечная раз. сл-ть.

Для простоты обозначения:

$$\frac{1}{v_c^3} + \frac{2}{v_t^3} = \frac{3}{\bar{v}^3}$$

$\lambda \sim$  длина волны и м.б. меньше расстояния между атомами.

$$\int \epsilon_0 d\omega = 3N, \quad \omega_{min} = \bar{v} \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}$$

$$\frac{4\pi V}{\bar{v}^3} \bar{v}^3 = 3N$$

$$V \sim a^3 N, \quad \text{где } a - \text{период фибр. решетки.}$$

Мин. длина волны:

$$\lambda_{min} = \bar{v} = \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} a \approx 1,6a$$

Для расчетов удобно ввести температуру Дебая:

$$T_D = \frac{h\omega_D}{k} \approx \frac{h}{k} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\bar{v}}{a}$$

$$\Rightarrow U = U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{4\pi V}{\bar{v}^3} \frac{h\omega^3}{(e^{h\omega/kT} - 1)} d\omega$$

Введем безразмерную переменную  $x = \frac{h\omega}{kT}$

$$\Rightarrow U = U_0 + V \frac{4\pi kT}{\bar{v}^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Рассм-м пред. интеграл:

$$T \gg T_D: \quad x \ll 1 \Rightarrow e^x \approx 1+x$$

$$\Rightarrow \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{T_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left( \frac{T_D}{T} \right)^3$$

Учит.  $T_D$  и  $\bar{v}$  их связь можно найти  $U_0$ :

$$U = U_0 = 3RT$$

$$\Rightarrow \text{Получ. 3-й Дюлонга - Пти: } C_V = 3R.$$

Что про низких температурах?

$T \ll T_D \rightarrow$  верхний пред. интегр.  $\rightarrow \infty$

$$U = U_0 + V \cdot \frac{4}{5} \frac{\pi^{1/2} kT}{\bar{v}^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^3 = U_0 + \frac{3}{5} \pi^2 N k \frac{T^4}{T_D^3}$$

$\sim$  похоже на 3-й закон Стефана - Больцмана и как для излучения в вакууме.

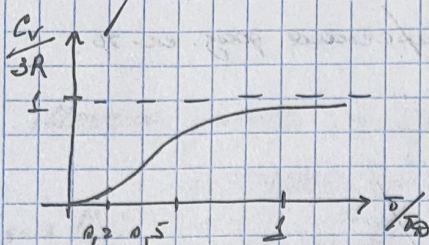


=> Теплоемкость:

$$\left\{ C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \cdot \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \right\} \sim \text{з-н кубов Дебая}$$

совп. с экспериментом при низких темп.

Построим  $C_V(T)$ :



для серебра:  $T_D = 215^\circ K$

для Zn:  $T_D = 284^\circ K$

Процесс начала термодинамически обратимого процесса

~ связано с изгибом температурной зависимости

\* При стремлении  $T \rightarrow 0$  энтропия всякой равновесной системы стремится к одному и тому же для всех систем равному значению, которое можно положить равно 0.

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0$$

разные значения внешнего параметра.

В диф-ой форме:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

Следствие: 1) Уст. координатность при термод. равновесии для энтропии

$$S(A) = \int_{(T=0)}^A \frac{dQ^*}{T}$$

2) Изотерма совпадает с адиабатой при  $T \rightarrow 0$ .

Не можем охарактеризовать до  $T=0$  ~ практически не достижима температура. = 0!

Попробуем это проверить на примере парамагнетика: ~ магн. магнитодипольный эффект.

В формуле энергии для диамагнетика получаем:

$$S' = S_0(T) - \frac{V\alpha}{2T^2} E^2, \quad E = S + \frac{c\alpha}{T}$$

переходим к магнетику, а для парамагнетика проводим

$$H(T) = S + \frac{4\pi\chi_m}{T} \quad \mu_m - \text{собств. магнитный момент.}$$

$$E \leftrightarrow H; \quad E \leftrightarrow \mu; \quad \alpha \leftrightarrow \chi_m$$

$$S = S_m(T) - \frac{V\chi_m}{2T^2} H^2$$

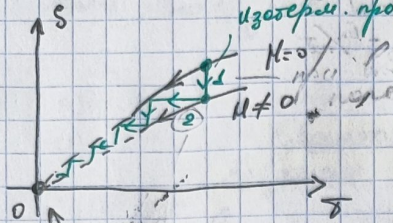


$$\frac{\partial S_{0m}}{\partial T} = \frac{C_{V,B}}{T} > 0$$

$$TQ^* = TS$$

Энтропия - мера хаотичности.  
удов. при включ. магн. поля.

Как можно понизить температуру?



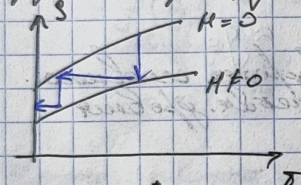
$$S = S_{0m}(T) - \frac{V \chi_m}{2T^2} \mu^2$$

Каждый маг более мелкий  $\rightarrow$  число уровней  $\rightarrow \infty$  магнов  $\rightarrow T=0$  растет

То 3 пр. т/д. равнения позволят в одну точку, но точно закону не знаем.

- 1) Равенств. и изотермич. процесс  $\rightarrow$  включали поле
- 2) Изотермич. процесс  $\rightarrow$  выключали поле

Чод сего процесса - изотермич. магн. процесс - когда



$\rightarrow$  рост температуры  $T=0$  за конечное время

$$C = \frac{TQ^*}{T} = \left\{ \frac{\partial S}{\partial T} \right\} = \frac{\partial S}{\partial (\ln T)} \rightarrow 0$$

при  $T \rightarrow 0$   $\ln T \rightarrow -\infty$ , а  $\partial S$  - кон. величина

Температурный коэф-т абсолютного расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow 0$$

тем. коэф-т абсолютного расширения

По ор-но:

$$S(T, V) = \int \frac{C_V(T)}{T} dT + S(T, P) - \int \frac{C_P(T)}{T} dT$$

фер. гелий жидкий

$\Rightarrow$  нужно иметь начальные  $C_V$  и  $C_P$  при нулевых  $T$ .

Не противоречит ли эти соотношения квантовой статистике?

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

$$\text{где } F = -k_B \ln Z$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

Представим:

$$S = k_B \left( \ln Z + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right) = k_B \ln Z + \frac{k_B}{2} \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

Далее по-по статист. распр-ся



$$S = -k \sum_n g_n r_n \ln r_n$$

Если взять статистику в термостате:  $r_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT}$

$$\Rightarrow S = -k \sum_n g_n \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} \left[ -\frac{E_n}{kT} - \ln Z \right] =$$

$$= k(\ln Z) \cdot \left[ \sum_n g_n \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} \right] + \frac{1}{Z} \sum_n g_n E_n e^{-E_n/kT}$$

Воспользуемся условием нормировки:

$$\sum_n g_n r_n = 1 \Rightarrow \sum_n g_n \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} = 1$$

Перепишем:

$$S = k \ln Z + \frac{1}{Z} \frac{1}{kT^2} \frac{\partial Z}{\partial T} = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$\Rightarrow$  фазов. и статистич. ф-лы совпали

$Z$  - статистическая сумма по всем л.в. состояниям

7.11.232.

Теперь нам интереснее изучать температур, тогда эти выв-ся сильнее неравенство:

$$kT \ll E_1 - E_0 \Rightarrow Z \approx Z_0 = g_0 e^{-E_0/kT} \approx g_0$$

основной энерг. уровень      пр. возмущ. основного энергетич. уровня

$$\Rightarrow S = S_0 = k \ln g_0$$

Если предположить, что  $E_0$  не вырожден  $\Rightarrow g_0 = 1$ .

$\Rightarrow S = 0$  получили фазу макс. упор. — как сверхтек.

Но! Нет никаких оснований считать, что  $g_0 = 1$ . Он м.б. вырожден.

Если  $g_0 \leq N$ , то при  $T \rightarrow 0$ :

$$S \approx k \ln N$$

Для энтропии при обычных температурах:

$$S \approx k N \sim \text{мил.} \quad - \text{средство принципа аддитивности}$$

Смотрим отклонение:

$$\frac{S_0}{S} \approx \frac{\ln N}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad \text{в макроскоп. пределе всегда с 3 знач. } \approx 0$$

Но фактор, выходящий это назвать нельзя.  $\Rightarrow$  всё равно надо.

Можно проверить на примере Дебаевской теории теплоемкости.

$$C_v \approx \frac{12}{5} \pi^4 k N \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 \rightarrow 0 \quad \text{при } T \rightarrow 0$$

Получили за счёт 3-х ф-л:

$$S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT = \frac{4}{5} \pi^4 k N \left( \frac{T}{T_0} \right)^3$$



$$S \approx 0; \quad T \ll T_0$$

более слабое условие, чем  $k_B \ll E_1 - E_0$

Есть, например:  $M_e \rightarrow$  при предельно малых  $T$  от не превр. в кристалл, переходит в жидкость. Оказывается, правда, но! для чего  $s \sim T^3$ ,  $T \rightarrow 0$  вып-ся 3 к.б/г

Квантовая статистика систем  
независимых тождественных частиц

У тождеств. частиц — они принципиально неразличимы в к.в. мех. — кроме спинового взаим-я су-т квантовое обменное взаимодействие (его нужно учитывать), а спиновое и энергетич. взаимод. — классическое (пренебрежимо малое).  
Для фермионов — принцип запрета Паули. Для бозонов такого нет  $\Rightarrow$  принципиально различие.

Про максим. энтропию для системы с  $N$  независимыми частями  $N$  частиц:

$$p(p, q, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left\{ - \frac{\mu N - H(p, q, N)}{k_B T} \right\}$$

совокупности

$$\mathcal{Z} = \int e^{\frac{\mu N}{k_B T}} dN \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma$$

~ это посылка кл. физики.

Нужно связать с каноническим постулатом:

опред. макс. энтропии  $N$  части с перемешиванием  $N$

$$\hat{p} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left\{ - \frac{\mu N - H}{k_B T} \right\}$$

Вер-ть, что число частиц  $N$

$$p_{N_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left\{ - \frac{\mu N_i - E_{N_i}}{k_B T} \right\} \rightarrow \text{вер-ть того, что система имеет } N_i \text{ частиц}$$

находится в "i" состоянии с энергией  $E_{N_i}$

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_i g_i e^{\frac{\mu N - E_{N_i}}{k_B T}}$$

сумма по уровням энергии

Аналогично вводится канонический термод. потенциал:

$$\Omega = - k_B \ln \mathcal{Z} \quad \text{где } \mathcal{Z} = \mathcal{Z}(\beta, \mu, V)$$

здесь  $\beta$  — обратная температура, завис. от  $V$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = - \frac{k_B}{\mathcal{Z}} \sum_N \sum_i g_i \frac{N}{k_B T} e^{\frac{\mu N - E_{N_i}}{k_B T}} = - \sum_N \sum_i g_i N p_{N_i} = - \langle N \rangle$$

дискр. анал. вел.

Такое же было и в классике:

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = - \langle N \rangle$$



# Распределение Бозе и Ферми

Рассматриваем идеальный газ из полимер. частиц. Как нам газу считать?

Св-ты св. частиц, опр. св. состояние частицы описано некоторыми величинами  $k$  (набор кв. чисел - не волн. вектор!)

Вводится величина:

$N_k$  ~ число частиц с опр. кв. состоянием  $k$   
или число  $E_k$  - опр. энергии, - дается набором квант. чисел, описывающих состояние.

Тогда можно представить из системы размер. Гиббса:

$$f_{N_k} = e^{\frac{\mu + N_k E_k}{kT}} \rightarrow \text{вер-ть того, что } N_k \text{ частиц с энергией } E_k?$$

$$N = \sum_k N_k \quad \sim \text{сумма по всем вариантам кв. чисел.}$$

Газ идеален:

Если рассматривать на ф-ции, то  $E_k$  - св. велич. авл.  $N_k$  т.к. набор квант. чисел опр-ся однозначно, а  $N_k$  - нет - это дискр. в.б.

$$\Rightarrow f_{N_k} = e^{\frac{\mu}{kT}} \exp \left\{ \frac{\sum_k (\mu - E_k) N_k}{kT} \right\} = e^{\frac{\mu}{kT}} \prod_k e^{\frac{(\mu - E_k) N_k}{kT}}$$

$\Rightarrow$  Сост. св. вел. авл.  $\sim$  разбив. на произведение.  $\rightarrow$  не завис.

есть числа частиц в др. кв. состояниях.  $f_{N_k}$  разбив. на произв. сомнож., завис. от  $E_k$  и  $N_k \Rightarrow$  в.б.  $N_k$  - стат. независимы

$$\Rightarrow p(N_k) = C \exp \left\{ \frac{(\mu - E_k) N_k}{kT} \right\} \quad \sim \text{вер-ть, что в } k \text{ сост. будет } N_k \text{ частиц.}$$

$C$  - из условия нормировки.  $\Rightarrow$  незав. от того, сколько частиц в др. состояниях

$$\sum_{N_k} p(N_k) = 1 \Rightarrow C \sum_{N_k} e^{\frac{(\mu - E_k) N_k}{kT}} = 1$$

Среднее число частиц в  $k$ -м квантовом состоянии.

$$\langle N_k \rangle = \sum_{N_k} N_k p(N_k) = \frac{\sum_{N_k} N_k e^{\frac{(\mu - E_k) N_k}{kT}}}{\sum_{N_k} e^{\frac{(\mu - E_k) N_k}{kT}}} \quad \textcircled{B}$$

$$\text{Продифференцируем по } \mu \text{ и } \ln \left\{ \sum_{N_k} e^{\frac{(\mu - E_k) N_k}{kT}} \right\}$$

теперь нужно учесть тип частиц.

$\rightarrow$  для бозонов и фермионов ставим разные

Бозоны: не б. сколько угодно в одном кв. состоянии.

$N_k = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow$  тогда лог. суммам или. разл.

$$\sum_{N_k} q^N = \frac{1}{1-q}$$

$$q = \exp \left[ \frac{\mu - E_k}{kT} \right]$$

Удобн. ехоталося  $q < 1. \rightarrow$



$\Rightarrow \mu \leq 0$  (т.к.  $E_k \geq 0$ ) - химический потенциал эквивалентен нулю

$$\Rightarrow \langle N_k \rangle = -kT \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - E_k}{kT}} \right) \right) = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{kT}} + 1}$$

распр-е Бозе-Эйнштейна

Фермионы: только 2 квант. в одн-ом кв. состоянии

$$N_k = 0, 1$$

$$\Rightarrow \langle N_k \rangle = -kT \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - E_k}{kT}} \right) \right) = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{kT}} + 1}$$

распр-е Ферми-Дирака

При каких условиях происходит различие между бозонами и фермионами (т.е. переход к классике)  $\mu$ -пространство  $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$

Одному сост-ю сост. или. ячеек в я-р-е. кв. может очень близко быть из-за пр. конф-н Гейзенберга.

$$\text{сост-м: } (2\sigma h)^3$$

$2\sigma + 1$  состояние.  $\rightarrow \Sigma$  спинное вырождение

кв. эффекты существенно сдвигаются между состояниями порядка единиц волн де-Бройля.  $\Rightarrow$  должно быть горячая масса:  $\langle N_k \rangle \ll 1$ . ~ в одной ячейке

$\Rightarrow$  Если  $\mu < 0$  и  $|\mu| \gg kT \Rightarrow \exp. \gg 1$  из распр-е

$\Rightarrow$  незаметно различ. между бозонами и фермионами.

$$\Rightarrow \langle N_k \rangle \approx e^{\frac{\mu - E_k}{kT}} \quad E_k \approx \frac{p^2}{2m} \quad \text{или кинет. дв-е частицы}$$

Вспомогательное распр-е Максвелла-Больцмана

$$(*) \quad \langle f(\vec{p}, \vec{r}) \rangle = \frac{N}{V(2\pi m kT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \quad \text{если представить частицы то же движение}$$

вер-н того, что частица имеет скор.  $\vec{p}$  в  $\vec{r}$  и пр-ва  $\mu$  пр-ва

Чтобы получить то же, нужно  $\mu$  считать константой.

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad \text{где } F = -NkT \ln V - \frac{3N}{2} kT \ln(2\pi m kT) + 3NkT \ln(2\sigma h)^3 + kT N \ln N - kT N$$

После дифер-а:

$$\mu = kT \ln \left( \frac{(2\sigma h)^3 N}{V(2\pi m kT)^{3/2}} \right) \quad \text{представим др-цу для класм. описания}$$

$$\langle N_k \rangle \approx (2\sigma h)^3 \frac{N}{V(2\pi m kT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \quad (**)$$

Сравним (\*) и (\*\*):



ср. много нагнута  
в 5 пв. сего.

ср. много нагнута  
в 5 пв. сего.

ср. число жжен в ффр?

→ ср. место в  
л. в. сост.

№ учт. сн.  $\Rightarrow$  полное соответствие требованиям, но брыз - так же

Из условия  $\mu < 0$  и  $1/\mu \gg \kappa D$  и вводя  $\mu$  в р.д.:

$$\left\{ \dots + \frac{1}{\mu} \right\} \approx \left\{ \mu \ln(\dots) \right\} \Rightarrow \text{при малых } \mu$$

$\frac{(2\pi\hbar)^3 N}{V (2\pi m k T)^{3/2}} \ll 1$

Термальная длина волны де-Бройля  $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv}$

$r \sim \sqrt{\frac{kT}{m}}$

условие перехода к клас.

Тепловое действие воды р- Бребия :

$$\lambda_0 = \frac{25 \text{ nm}}{\sqrt{2.5}} \rightarrow 5 \text{ nm}$$

$$\frac{V}{N} \sim \ell^3$$

ср. раст-е  
между частями

ср. раст. между цвет.

>> принимать братство де-факто как и должно быть

След в (\*) бързо прип. равновесно:

$\frac{(2\pi\hbar)^3 N}{V(20 \text{ мК})^{3/2}} \sim 1 \Rightarrow$  ослабая деградация

$\lambda = \frac{\sqrt{h^2}}{kT} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$

вырожденная.

при  $T \gg T_{\text{вир.}}$   
 $T \approx T_{\text{вир.}}$

- классическое описание

- ~ нужно учить квантовые эффекты

$$d) \frac{N}{V} \sim 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}; \quad m = \frac{\mu_{\text{Boltz}}}{N^*} = \frac{30}{6 \cdot 10^{23}} \sim 5 \cdot 10^{-23}$$

$$h = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ s/pz} \cdot c$$

$$\kappa = 2,38 \cdot 10^{-16} \text{ sp}^2/\text{page}$$

$$T_{\text{всп.}} = \frac{(6,6 \cdot 10^{-22})^2}{1,38 \cdot 10^{-16}} \cdot \frac{1}{5 \cdot 10^{-23}} \left( (10)^{19} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ K}$$

$\Rightarrow$  воздух можно рассматривать как идеальный.

2) Эксперимент в бассейне /использование, оценка

$$\frac{N}{V} \sim 5 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}; \quad m_e = 10^{-27} \text{ z.} \quad \Rightarrow T_{\text{exp.}} = 8 \cdot 10^4 \text{ K.}$$

Электронизировано проб-ты в металле раскис-ть  
как тогда → всегда выгорает.

Экспертная пров. № - 050 Фермионов.



## Тепловая ионизация атомов

Нейтральный атом переходит:  $\text{атом} \rightarrow \text{ион} + \text{электрон}$  в процессе теплового движения атома.

$$n \rightarrow e + i$$

$$e + i \rightarrow n \sim \text{обратная рекомбинация} \sim \text{обратный процесс}$$

Рассмотрим упрощ. систему:

$$N_n + N_i = \text{const} \quad \text{при этом невысокие } T, \text{ так, что двойная ионизация практически невозможна}$$

$$\Rightarrow N_e = N_i \quad \text{система в равновесии}$$

Рассмотрим при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Условие равновесия таково, что потенциалы химических потенциалов одинаковы.

$$\Phi = \Phi(T, p, N_n, N_e, N_i)$$

находим по условиям в тепловом равновесии г.б. доп. параметр.

$$\delta\Phi = 0 \rightarrow \text{расширяем}$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_n} \delta N_n + \frac{\partial\Phi}{\partial N_e} \delta N_e + \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \delta N_i = 0$$

Таким образом справедливы соотношения:

$$\delta N_i = -\delta N_n$$

$$\delta N_e = -\delta N_n$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_n} - \frac{\partial\Phi}{\partial N_e} - \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} = 0$$

$$\mu_n - \mu_e - \mu_i = 0 \quad \text{где } \mu_n = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial N_n} \right)_{T,p}$$

$$\Rightarrow \text{Условие равновесия: } \left\{ \begin{array}{l} \mu_n = \mu_e + \mu_i \end{array} \right\} \text{ для ионизованного газа}$$

Для ион. газа темп. ионизации  $> T_{\text{ион}} \Rightarrow$  ион. и атомарное описание  $\Rightarrow$  спектр расср. Максвелла-Больцмана - Больцмановское описание

$$\langle N_i \rangle \approx e^{-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}} \quad \sum_i \langle N_i \rangle = N$$

$$\epsilon_i = \frac{p^2}{2m} \sim \text{кин. энергия связи с электр. движением катиона}$$

Вращ. атомарный процесс движения атомов газа. Но. Отличается в том, что есть спиновое вырождение  $g_i$ . В квантовой ячейке есть 2 состояния  $\rightarrow$  вырождение. Для каждой ячейки в 3D-пространстве соотв. 2 состояния  $e^-$  с разл. спинами (или 2 ячейки в 2D-пространстве, или 1 ячейка в 1D-пространстве)

$$S = \frac{1}{2} \rightarrow 2S + 1 = 2 \sim \text{кратн. вырожд.}$$

$$\Rightarrow \mu_e = kT \ln \left( \frac{(2\pi\hbar^2)^{3/2} N_e}{(2N (2\pi\hbar^2)^{3/2})^{1/2}} \right)$$

Для атомов и молекул нужно учесть их квантовую структуру. Потен. движение опис. классически + нужно учесть вращ. энергию атома или молекулы.







$\rightarrow$  его состояние все больше, когда он вынужден в квант. спектр.  
 $\sim \frac{1}{\langle N_k \rangle} \sim \frac{V' (2\pi\hbar\omega)^{3/2}}{N_c (2\pi\hbar)^3} \gg 1$  вдвигается  
 процесс ионизации при низких  $\omega$ .

Взаимодействие расст. сф. молекул — много фотонного процесса  
 $\rightarrow$  не обр. расст. это эррорно

Ф-е состояния квантового  
 диатомарного газа из идеальных молекул.

и.о.  $\epsilon$ , и.о.  $\alpha$  — возможные частицы, но квант. в др. части —  
 там же, внутр. состоянием.  
 Пренебр. симметрии вращений между частицами.  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  частицы стат. независимы

$\Rightarrow p_{N_i} = \prod_k p(N_k)$   $N_k$  в  $k$ -ой частице  
 в-е, что в системе  $N_k$  частиц в данной частице, "i"  
 вероятности, что в  $k$  нах.  $N_k$  частиц.  
 Гранич. было:

из нормировки: 
$$p(N_k) = \frac{1}{\mathcal{Z}_k} e^{-\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}}$$
Большое канон. распр.  $\rightarrow$  в квант. случае

$$\Rightarrow \mathcal{Z}_k = \sum_{N_k} e^{-\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}}$$


$$p_{N_i} = \prod_k \frac{1}{\mathcal{Z}_k} e^{-\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}}$$

Можно расписать в целом. В соотв-ии с канонич. распределением Гиббса:

$$p_{N_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\mu N - E_{N_i}}{kT}}$$
 где  $\mathcal{Z}$  — сумма всего газа из др. частей

Если учесть, что по отдельности: энергии сл.

$$N = \sum_k N_k \quad E_{N_i} = \sum_k \epsilon_k N_k$$

$$p_{N_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\mu \sum_k N_k - \sum_k \epsilon_k N_k}{kT}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \prod_k e^{-\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}}$$
сравниваем

$\Rightarrow \mathcal{Z} = \prod_k \mathcal{Z}_k$  Эта сумма факторизуется по стат. сумме перемен.

Запишем большой термодинамический потенциал

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT \sum_k \ln \mathcal{Z}_k$$
У бозонов  $N_k$  — любое  
у фермионов  $N_k = 0, 1$

$$\Omega = -kT \sum_k \ln \left\{ \sum_{N_k} e^{-\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}} \right\}$$
— сумма кан. проф. аналогично сумме для бозонов и фермионов

$$\Rightarrow \Omega = \pm kT \sum_k \ln \left( 1 \mp e^{-\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right)$$
фермионы, —



Если возмеем простейший пример частицы в лоб. или  
интервал  $\Delta$ :

$$E_k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\frac{\Delta^2 \hbar^2}{2mL^2} = \kappa \Delta$$

, если  $L \approx 1 \text{ см}$  и  $m = m_e$

интервал между  
уровнями.

$$\Rightarrow \Delta \sim 10^{-11} \text{ К}$$

Для случаев низких темп. возмущ.  
много уровней  $\Rightarrow$  можно считать  
континуумом  $\rightarrow$  и замещать суммирование  
 $\Rightarrow E_k = \frac{p^2}{2m} \equiv E$  по велич. абсолют. состоянием.

$$\Rightarrow \Omega = \pm \kappa \Delta \int \ln(1 \pm e^{\frac{\mu-E}{\kappa \Delta}}) g \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} = \text{переход в сферич. координаты}$$

$$= \pm \kappa \Delta \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{\frac{\mu-E}{\kappa \Delta}}) p^2 dp$$

от ур-ов не зависит

От интегр. по  $p$  перейдем по энергии

$$\Rightarrow \pm \kappa \Delta \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2} \Delta^2 \hbar^2} V \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{\frac{\mu-E}{\kappa \Delta}}) \sqrt{E} dE$$

Если проведём интегр. по частям, получим:

$$\sqrt{E} dE = \frac{2}{3} d(E^{3/2})$$

$$\Rightarrow \Omega = -\frac{2}{3} \frac{g V m^{3/2}}{\sqrt{2} \Delta^2 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{\frac{E-\mu}{\kappa \Delta}} + 1}$$

"бозоны"  
"фермионы"

Выводимая энергия:

28.11.23.  $U = \sum_k E_k \langle N_k \rangle = \sum_k \frac{E_k}{e^{\frac{E_k-\mu}{\kappa \Delta}} + 1}$   $\left( \begin{array}{l} \text{много} \\ \text{уровней} \end{array} \right)$   $\left( \begin{array}{l} \text{кв. уровни} \\ \text{с } k \end{array} \right)$   $\left( \begin{array}{l} g \cdot \text{кр-ть} \\ \text{состояний} \end{array} \right)$

$$\Rightarrow \int \frac{E}{e^{\frac{E-\mu}{\kappa \Delta}} + 1} \cdot \frac{g \sqrt{E} d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} = \frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2} \Delta^2 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{\frac{E-\mu}{\kappa \Delta}} + 1}$$

Сравнивая формулы и, убеждаемся  $\Omega = -pV$ :

$$\left\{ pV = \frac{2}{3} U \right\}$$

Можно ли вернуться к массам? Если газ не вырожден.  
то давление вып-ся ур-е идеального газа.

$$pV = N \kappa \Delta, \quad U = \frac{3}{2} N \kappa \Delta \rightarrow \text{из ТРЭПЕ} \rightarrow \text{совпадает}$$

Удобно ввести параметр вырожденности:

$$\left\{ A = e^{\frac{\mu}{\kappa \Delta}}, \quad A \ll 1 \right\} \sim \text{в случае слабого вырождения (мало, } \mu \sim \text{большое)}$$



$$\int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{\left(\frac{1}{A}\right)e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 1} = A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{1 + A e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} =$$

$$= \left\{ \text{учеб. , что } A \ll 1 \right\} \approx A \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} [1 + A e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + \dots] \epsilon^{3/2} d\epsilon$$

$$\Rightarrow \mu \approx \frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} V(kT)^{5/2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{4} A \left[ 1 \pm \frac{A}{2^{5/2}} \right]$$

но была активность? Как связать с классическим случаем утолщения? Это как  $\mu = \sum \epsilon_k \langle N_k \rangle$

$$\sum_k \langle N_k \rangle = N \rightarrow \frac{gm^{3/2} V}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} = N$$

$$\frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2} A \left[ 1 \pm \frac{A}{2^{5/2}} \right] \approx \frac{N}{V} \rightarrow \text{классич. слр-ть } A.$$

В нулевом предп.  $\Rightarrow A_0 = \frac{(\pi^2 \hbar^3)^{3/2}}{g(\pi m kT)^{3/2}} \cdot \frac{N}{V}$

Если представить возмущенное классическое пр-с. Если более точно:

$$A \approx \frac{A_0}{1 \pm \frac{A_0}{2^{5/2}}} \approx A_0 \left[ 1 \mp \frac{A_0}{2^{5/2}} \right] \rightarrow \text{активность зависит от типа газа - фермионы или бозоны.}$$

$$\mu \approx \frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} V(kT)^{5/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} A_0 \left[ 1 \mp \frac{A_0}{2^{5/2}} \right]$$

$$\Rightarrow \left\{ \mu \approx \frac{3}{2} N kT \left[ 1 \mp \frac{A_0}{2^{5/2}} \right]; \quad pV = N kT \left[ 1 \mp \frac{A_0}{2^{5/2}} \right] \right\}$$

Уменьш. обилия вращ. и для бозонов приближ. к эррелт. положе. равнения  $\rightarrow$  эррелт. суживанию молекул.  
 Для фермионов наоборот  $\rightarrow$  эррелтовое отталкивание,  $p \uparrow$  - больше  $p$  нужно приложить, чтобы сжать ферми-газ.

Вырожденный бозе-газ.

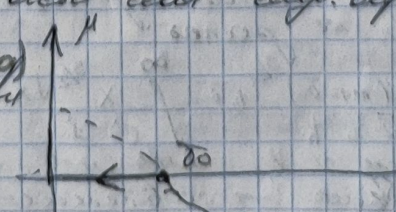
$T \leq T_{\text{выр.}}$  : популяция  $\sim$  равна эрр. у бозонов и фермионов различное  $\rightarrow$   $\mu$  по отдельности.

$$\frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} = \frac{N}{V}$$

$\epsilon > 0; \mu \leq 0$   $\rightarrow$  в эксп. "т"  $\rightarrow$  параметр. выр. добавлен  $\rightarrow T \downarrow \Rightarrow (\epsilon > 0, \mu \leq 0) \downarrow \epsilon$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N < 0$$

для неупругости парциальной (интегрируя)  $\rightarrow$  Важно, что при нек.  $T$   $\mu = 0$  обозначается  $T_0$



при высоких  $T \gg T_{\text{выр.}}$   $\mu < 0$  а должно быть эррелтовое

Считаем, что при  $T < T_0$   $\mu = 0$ .  $\Rightarrow$  условие нормировки бозе-газа выполняется для функции части (только части)

$\mu \leq 0$  для бозонов  $\rightarrow$  интеграл расходится



$$\frac{gm}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT_0}} - 1} = \frac{N}{V}$$

допускаем  $\mu = 0$

$$\frac{gm}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} (kT_0)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{N}{V}$$

$$\Rightarrow T_0 = \frac{3.31}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{km} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \sim T_{\text{Ферм.}}$$

Но для газа бозе  $\mu \leq 0$ ! А от возмущения, ну можно предположить, что при  $T < T_0$   $\mu = 0$ !

$T < T_0, \mu = 0$

$$\frac{gm}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{N'}{V} \Rightarrow N' = N \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

$N' < N$  куда пропали частицы?

Вспомним что условие нормирования бозе-концентрации приближенно!

Точное условие нормирования при переходе к интегрированию  $\sum_k \langle N_k \rangle = N$

а для  $T \leq T_{\text{Ферм.}}$  предл.

$$\frac{gm}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon + \mu} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} = \frac{N}{V}$$

како?  $\epsilon = 0$  вклада не дает.

Перепишем сумму

$$N = \underbrace{\frac{g_0}{e^{\frac{\mu}{kT}} - 1}}_{(1)} + \underbrace{V \frac{gm}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon + \mu} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1}}_{(2)}$$

→ более точное выражение

для  $\epsilon = 0$

(1) < (2) (т.е.  $V$  большое - макрокван.)

• Если  $T > T_0, \mu < 0$ : При  $\mu = 0$  → разность → можно перейти на микрокван. эк. уровне больше

при  $T < T_0$

•  $\mu = 0$   $N_{\epsilon=0} = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \sim N$  при  $T < T_0$  → получим незначит. число, т.е. не основная часть бозе-газа собирается на первом уровне.

~ конденсируется бозе-Эйнштейна-конденсат

Внутренняя энергия: в этом случае конденсат вклада не дает.

$$U = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}$$

$$pV = \frac{2}{3} U$$

Важно  $\mu = \mu(V)$  т.е.  $\mu$  зависит от  $V$ , т.е.  $\mu = 0 \Rightarrow p = 0$ .  $V \downarrow \Rightarrow p \rightarrow \infty$

Температура бозе-газа → давление не меняется — положение при двух разных состояниях (макроскоп. газ)

а что при  $T \rightarrow 0$   $\mu \rightarrow 0 \Rightarrow p \rightarrow 0$  бозе-газ



Число частиц с энергией меньше  $E_i$  должно быть равно числу фотонов с энергией больше  $E_i$ .

$$e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$$\frac{N_{e=0}}{N'} = \frac{g_0}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

$$\frac{N_{e=0}}{N'} \approx \frac{g_0}{\sqrt{2\pi} \frac{h^2}{2\pi m k T}} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx$$

Формула лучше работает при  $V \rightarrow \infty$  и  $N \rightarrow \infty$

$$\frac{N_{e=0}}{N'} \rightarrow 0$$

Но в реальности для бозе-газа формула плохо работает. При малых  $T$  газ конденсируется в сверхтекучее состояние.

Для  $He^4$   $T \approx 2,19 K \approx T_0$  - эффект похож на эффект бозе-Эйнштейна.

Этот эффект проявляется даже можно объяснить с эр. конденсированная Б-Э.

### Резонансный газ

Фотоны - бозоны ( $s=1$ ). Но у них нет массы  $m$ .

Если фотоны исп. в резонаторе - это поле. Волны о взаимодействии фотонов в объ.  $V$  невозм. Но делается предположение

Ко фотоны имеют импульс  $p$  и энергию  $E$ .  
 $\mu = 0$   $\Rightarrow$  отсутствует условие нормировки на общее число частиц  
 $\Rightarrow$  предположение что для ф.г.  $\mu = 0$ . Это не противоречит общему т.д. соотношениям

$$dF = SdT - p dV - \sum_k \lambda_k dx_k + \mu dN$$

$\delta = const$ ;  $V = const$ ;  $x_k = const$ . Из неравенства энтропии (при фикс.  $\mu$  и  $T$ ) с равновесием

$$dF < \mu dN$$

$$\mu \leq 0$$

$$\mu = 0$$

$$dF < 0$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V, x_k} = 0 \quad \leftarrow \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V, x_k} \Rightarrow \text{т.е. противоречия нет}$$

$$dF < 0 \rightarrow dF < 0$$

$$\text{т.к. } dF = dF - \mu dN$$

Фотоны взаимодейств. с частицами  $\Rightarrow T \neq 0$

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2$$

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$E = pc$$

Уравнения Максвелла применимы  $\Rightarrow$  электромагн. поле удовлетворяется

Из квантовой физики:  $E = \hbar \omega$ ,  $p = \hbar k$

$E_k = E = \hbar \omega$  - представляется в ф-лу бозе-Эйнштейна



$$\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

ч.р. много фотонов в узком частотном интервале  
и угол  $\mu=0$

5.12.23 В баллистическом сужающемся газ можно считать, что это равновесное ДП излучения - эмиссия Планка, а она лембевская. Т.е. нет бозе-э

По опр-но:  $u = \sum_k \epsilon_k \langle N_k \rangle$

между фотонами

Балл (20h) из пр. макс-и

$$u = \int \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{g(\nu)}{(h\nu)^3} d\nu = \int \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$

$$\Rightarrow u = V \cdot 4\pi g \int \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{\nu^2}{h^3} d\nu = V \cdot \frac{4\pi g h}{c^3} \int \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

Ввод спектральной пл-ть энергии  $\rho_\nu$ :

$$u = V \int \rho_\nu d\nu$$

сравнивая ф-лы

$$\Rightarrow \rho_\nu = \frac{4\pi g h^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

похожа на ф-лу

Планка. (в точности, если  $g=2$ )

Этот результат подтверждается экспериментально, но полагается, что  $u=0$  - верно.

Полное среднее число фотонов:

$$N = \sum_k \langle N_k \rangle = V \cdot \frac{8\pi}{c^3} \int \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \left\{ x = \frac{h\nu}{kT} \right\} = V \cdot \frac{8\pi}{c^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^3 \int \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

$$\int \frac{x^2}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{6}$$

вирта зависимость от  $V$  и  $T$  - некое число  
т.е. число фотонов в объеме

при  $T \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow 0$  - все фотоны сконденсированы в фотонном газе.

Есть ли переход к классическому случаю: условие невырожденности:

$$\langle N_k \rangle \ll 1 \quad \rightarrow \quad \text{предел. сф. - теория Рэлея-Джинса}$$

$$h\nu \gg kT$$

Из ф-лы Планка получим  $T \propto h\nu$

Но если при переходе к классическому случаю ф-ла Планка (остается  $h$ )

Переход к классическому случаю описанию не получается.

получали при  $h\nu \ll kT$  ф-лу Рэлея-Джинса. Это классический предел. Но ф-ла  $\langle N_k \rangle$  не получается Равновесного Рэлея-Джинса по энергии.

как класс. эл.м. осцил.

Когда мы рассматривали ДП излучения не учли квантовые колебания  $\frac{h\nu}{2} \rightarrow$  и получили верную ф-лу Планка



$$\rho_0 = \frac{2\pi^2 h}{c^3} \quad \text{при } T \rightarrow 0, N \rightarrow 0$$

энергия свет. а фотонов нет.  
 $\Rightarrow$  Можно трактовать как энергию вакуума - это сложней объект.

Если оставить  $\frac{1}{2} \rightarrow 0$  то  $\int \rho(\omega) d\omega \rightarrow \infty$

### Вырожденный Ферми-газ

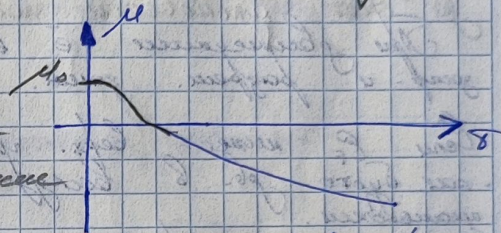
Расп-н и распределение Ферми. Условия нормировки в интегральной форме:

$$\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1} = \frac{N}{V}$$

$\Rightarrow$  выводим для статистического уравнения  
 или интегрирование как  
 в равновесии с  $T$ -?  
 $\Rightarrow$  нет свободной энергии  $\rightarrow$  интеграл не расходится

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \leq 0$$

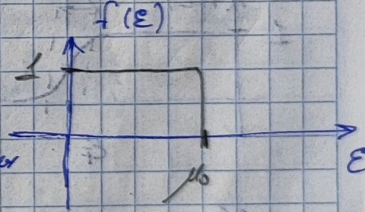
Для фермионов ограниченный мед.  
 и м.б. любого знака. (в отличие  
 от бозе-газа)



Кванты со светом предельно малых температур

$$T \rightarrow 0: f(\epsilon) = \langle N_\epsilon \rangle = \frac{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}{1} = 1, \quad \epsilon < \mu_0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\epsilon) = T \cdot (\mu_0 - \epsilon) = 0, \quad \epsilon > \mu_0$$



В соов. с пр. Паули в квантах свет. фермионы  
 заняты все уровни  $\epsilon < \mu_0$ .

Если безразл. переносит. е.:  $g = 2 \cdot 3 + 1 = 2$

$\epsilon_{\max} = \mu_0 \rightarrow$  энергия Ферми.  
 $\sim$  если переобсудить такой ф-н. случай в  
 условии нормировки:

$$\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\epsilon_{\max}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = N \quad \Leftrightarrow \quad \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \cdot \frac{2}{3} (\epsilon_{\max})^{3/2} = N$$

$$\Rightarrow \text{по опы-то: } \left\{ \begin{aligned} \epsilon_F = \epsilon_{\max} &= \left( \frac{3}{2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \end{aligned} \right\} \text{ - макс.}$$

энергия при  $T \rightarrow 0$

В ф.-ве импульсов  $\epsilon_{\max} = \sqrt{2m\epsilon_F}$  внутри ф-н-га Ферми  
 нет изобр. точек, все  
 $\epsilon_F \ll m_0 c^2$  их нет.

Вырожденная энергия:

$$U = \sum_k \epsilon_k \langle N_k \rangle = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{kT}} + 1} \quad \Rightarrow \text{Сумма того же распредел. энергетич. уровней}$$



$$U = \frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1} \sim \text{при малых } T \text{ рас-ин } \text{двухвал.}$$

$$T \rightarrow 0: \mu_0 = \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} V \cdot \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} =$$

$$= \left\{ \text{учет. вырожд. зона } \epsilon_F \right\} = \frac{3}{5} N \epsilon_F \rightarrow \text{конд. мет., } \text{это констант. энергия при } T \rightarrow 0$$

Выводим:

$$pV = \frac{2}{3} U \rightarrow \text{написано } p_0 \text{ все правильно}$$

$$\Rightarrow p_0 = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}$$

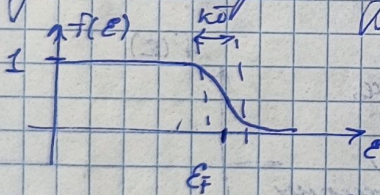
В металлах валентная концентрация:  $\frac{N}{V} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$

при  $T \rightarrow 0$  распр. дельта-функция  $p \approx 5 \cdot 10^4$  атмосфер  
 сум. энергия - чисто квантовый эффект.  
 Э. достигают фермиевского уровня энергии  $\Rightarrow$  Э. удержив. в металле  
 за счет кулоновской посыл. электр.

При увеличении Э в полупроводнике возник. зонн. и разреш. зонн. Валентные Э хар-ся метр.

Если  $\epsilon_F$  ниже верх. гр. разреш. зонн. метр.  $\sim$  мет. свободная  
 как будто рб. в вакууме.  $\Rightarrow$  Э газ становится свободной

То будет при увеличении темп., но считаем  $0 < T \ll T_{\text{метр.}}$   
 - будет ли ф-я будет слегка размазывается



$$kT \ll \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

$$kT \ll \epsilon_F$$

$$T \ll T_{\text{метр.}}$$

Можно ли при высоких температурах и V считать газ идеальным? Ср. темп. - кин. энергия больше, чем тепловая энергия. Оценим для типичного случая.

$$\text{Кулоновская энергия-е: } \frac{e^2}{a} \text{ хар-ное расст.-е } a \sim \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

Для невр. газа кин. энергия  $\sim kT$

$$\text{Условие идеальности: } \frac{e^2}{\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}} \ll kT \Rightarrow \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} \ll \frac{(kT)^{3/2}}{e^2}$$

или разделив газ, тем ближе он к газу

Если газ сильно вырожд. Разреш. газ

$$\epsilon_F \approx \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

при  $\left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \uparrow \Rightarrow \epsilon_F$  растет быстрее  $\left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}$

Условие идеал. теплог. ввр. Разреш. газ:



$$\left(\frac{e^2}{N}\right)^{1/3} \ll E_F$$

$$\Rightarrow \left(\frac{N}{V}\right) \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3$$

Грив. эффект  
 где выше концентрация, тем  
 ближе раз к предельному!  
 (уточн. к в. эффект.)

Но реально мд-во не вып-ся.

хотя и концентр. выше

и в металле всё равно нельзя считать предельным  
 форму-лазы.

Температура вырожд. э  
 газа в металл.

Рассматривали г. Дебая - вклад кинет. энергии в теплоем.

$f(E)$  зависело от  $T$  только зр есть разность. в иде

$\sim kT \Rightarrow$  только это зависит от  $T$  влгар в теплоемкость.

Вклад в тепло-ть от классич. э газа:  $\frac{3}{2} Nk$   
 Этот показывается, что вклад в 2 раза  $\downarrow$ . Из фазового

$kT \ll E_F \sim$  только одна разн влгар (их мало)

Вклад меньше в  $\frac{kT}{E_F}$  раз

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} Nk \sim \frac{kT}{E_F} \sim \text{там можно оценить}$$

Справедл. на уровне эр. газа:

$$N = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{E/kT} + 1}; \quad U = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{E/kT} + 1}$$

$kT \ll \mu \rightarrow$  тогда интегралы можно писать в виде

$$M = \int_0^\infty \varphi(E) f(E) dE = \left\{ \begin{array}{l} \text{суб. по последнему} \end{array} \right\} =$$

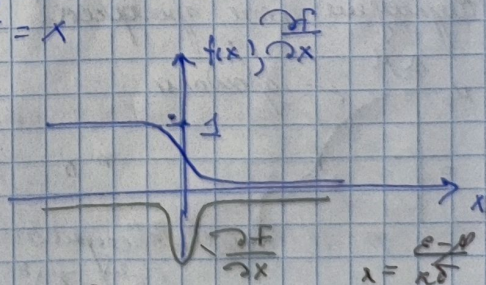
$$\ominus f(\infty)f(\infty) - F(0)f(0) - \int_0^\infty F(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

$$\text{зр } F(E) = \int_0^E \varphi(E) dE; \quad f(\infty) = 0 \quad F(0) = 0$$

$$\Rightarrow M = - \int_0^\infty F(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad \frac{E-\mu}{kT} = x$$

$$\Rightarrow M = - \int_{-\mu/kT}^\infty F(\mu + kTx) \frac{\partial f}{\partial x} dx$$

$$|x| \ll 1, \quad kT \ll \mu$$



$$M \approx - \int_{-\infty}^{\infty} \left[ F(\mu) + kT \left. \frac{\partial F}{\partial E} \right|_{E=\mu} x + \frac{1}{2} (kT)^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial E^2} \right|_{E=\mu} x^2 + \dots \right] \frac{\partial f}{\partial x} dx \quad 12.12.232.$$

$$\ominus F(\mu) [f(-\infty) - f(\infty)] - kT \left. \frac{\partial F}{\partial E} \right|_{E=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx - \frac{1}{2} (kT)^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial E^2} \right|_{E=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx + \dots$$



Видно, что из св-в формального ф-ции:

$$f(\infty) = 0; \quad f(-\infty) = 1$$

т.е.  $\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx = 0$   
 $\frac{\partial f}{\partial x}(-x) = \frac{\partial f}{\partial x}(x)$   $\rightarrow$  нечетная ф-ция.

$$\Rightarrow M = \int_0^{\mu} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{1}{2} (\kappa D)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\mu} - \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx + \dots$$

Очевидно:  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = -4 \int_0^{\infty} x f(x) dx = -4 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = -\frac{4}{3} \pi^2$

$$M \approx \int_0^{\mu} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (\kappa D)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\mu}$$

$\varphi = e^{\varepsilon/2}$  — упрощенная модель

$$M_{1/2} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{\kappa D}{\mu} \right)^2 \right]$$

$\varphi = e^{\varepsilon/2}$

$$M_{3/2} = \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{\kappa D}{\mu} \right)^2 \right]$$

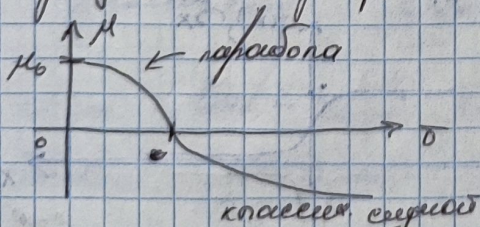
С учетом переоборудования

$$N = \frac{2m}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \sqrt{\frac{2}{3}} \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{\kappa D}{\mu} \right)^2 \right]$$

Прер. сущ:  $T=0: \mu = \mu_0 = \varepsilon_F$

$T \neq 0: \mu_0^{3/2} \approx \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{\kappa D}{\mu_0} \right)^2 \right]$   
 или:  $\mu \approx \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{\kappa D}{\mu_0} \right)^2 \right]$

Найдем числ. график:



Выясним температурную зависимость:

$$\frac{\mu}{N} = \frac{M_{3/2}}{M_{1/2}} \rightarrow$$

$$\frac{\mu}{N} = \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{\kappa D}{\mu} \right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{\kappa D}{\mu} \right)^2} \approx \frac{3}{5} \mu \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\kappa D}{\mu} \right)^2 \right] = \{ \text{представ. } \mu \}$$

$$\Rightarrow \mu \approx \frac{5}{3} N \mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{\kappa D}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

энергия при  $T=0$

При  $T \rightarrow 0$  кин. энергия формально  $\rightarrow 0$  — это всего лишь.



Важнейшая характеристика, характеризующая теплоемкость.

$$\Rightarrow C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\pi^2}{2} N k \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) \quad \text{эта же зависимость от температур}$$

Вклад в теплоемкость электронов проводимости  
Теплоемкость в металле — пример по  $\epsilon$ -проводимости.  
Рассмотрим Дебаевскую теорию теплоемкости.

$$T_{\text{Фер}} \gg T_D$$

1) Пусть  $T \gg T_D$  и  $T \ll T_{\text{Фер}}$ , в этом случае применимы классическая теория.

$$C_v = 3Nk \quad \text{— з.м. Дюлонга — Пти.}$$

$$\text{в } C_v = \frac{\pi^2}{2} N k \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) < C_v \rightarrow C_v \text{ далеко меньше требуемой (не хватает вклада)}$$

2)  $T \ll T_D$ . Требуется рассмотреть теплоемкость

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^2 N k \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^3 + \frac{\pi^2}{2} N k \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) \quad \Rightarrow \text{из формулы Нернста}$$

при  $T \rightarrow 0$ ,  $C_v$  уменьшается  $\sim T$ , а  $C_v \sim T^3 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  основной вклад от  $\epsilon$ -проводимости

Можно найти  $p$  и  $S$  для  $\epsilon$ -газа при  $T \ll T_{\text{Фер}}$ .  
Большой  $T_D$  — температура.

$$\Omega = - \frac{2}{3} \mu \approx - \frac{2}{3} \left( \frac{2m}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \right)^{3/2} V \mu^{3/2} =$$

$$= - \frac{4}{15} \left( \frac{2m}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \right)^{3/2} V \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

где  $\mu = \mu(T)$ , из термодинамики

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{N,\mu} \approx \frac{\pi^2}{3} k \left( \frac{2m}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \right)^{3/2} V \mu_0^{3/2} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) =$$

$$= \frac{\pi^2}{2} N k \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)$$

при  $T \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow 0$  — вент-ска и пр. термод.

Давление:

$$p = - \frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{2}{5} \frac{N \mu_0}{V} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] =$$

$$= p_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

давление  $\epsilon$ -проводимости при  $T \rightarrow 0$ .

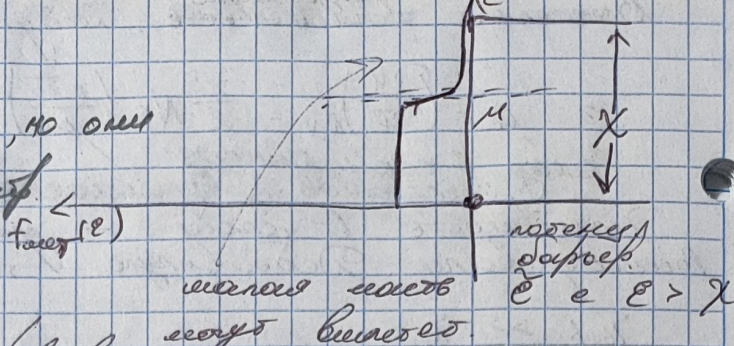
Свободная фермионная масса

По теории металлов Барьер между металлом и вакуумом имеет квантовую природу. — от квантового взаимодействия



Ферми-Дирака  $\rho - \eta$

Очень мало  $\epsilon$  с  $\epsilon \gg \chi$ , но они  
 есть  $\Rightarrow$  могут флуктуировать  
 барьер  $\Rightarrow$  любая функция  
 непрерывна



Равновесие метал в с/р. равновесии:

$$\mu_{мет} = \mu_{вак} = \mu \quad (\text{частица } \epsilon \text{ улетает из металла, частица прилетает})$$

Равновесие для системы с пер. числ. частиц  $\rho, \epsilon$

$$\mu_{мет} = \mu_{вак} = \mu$$

Эксперимент, барьер полупроводник  $(\chi - \mu) \gg kT$  (но есть  
 флуктуации, что иногда  $\epsilon$  мало)  $\sim$  не малость  $\epsilon$  с  $\epsilon \gg \chi$   
 Упрощенная Ферми-Дирак функция:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon + \chi - \mu}{kT}} + 1}$$

$\epsilon$  предост. барьеру в  
 вакууме при  
 победе энергии

$$\mu_{мет} = 0; \quad \mu_{вак} = \chi$$

приближенно за ноль

Ферми-Дирак коньектура (условие нормировки)

$$\langle n \rangle = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

$$\langle n \rangle_{мет} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

Ферми-Дирак  $\rho - \eta$  в вакууме:

$$f_{вак}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon + \chi - \mu}{kT}} + 1} \rightarrow \chi \gg \epsilon \Rightarrow \exp. \gg 1$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle_{вак} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\frac{(\chi - \mu)}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

Можно было переписать по др. переменной  $\rho - \eta$

$$f_{вак}(\epsilon) \approx e^{-\frac{\epsilon + \chi}{kT}}$$

$\sim$  эксп. шажок - более точная  
 (еще подмена  $\epsilon$  выходящие в  
 вакуум, в этом смысле они похожи  
 на классич. частицы)

Заменим  $x = \frac{\epsilon}{kT}$

$$\langle n \rangle_{вак} \approx \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} e^{-\frac{(\chi - \mu)}{kT}} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx$$

$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$



$$\Rightarrow \left\{ \langle n \rangle_{\text{век}} \approx \frac{\sqrt{\pi} m^{3/2}}{\sqrt{2} \hbar^2} (kT)^{3/2} e^{-\frac{(X-U)}{kT}} \right\} \begin{array}{l} \text{факт} \\ \text{число } \tilde{e} \text{ вхлест. из} \\ \text{металла} \\ \text{по срод. и стик. теория} \\ \text{Джурелла} \end{array}$$

Можно показать ток насыщения - при малейшем  $\Delta U = U_a - U_k \rightarrow$  ток, что все электроны  $\tilde{e}$  релаксируют по аноду.

Как показать число вернувшихся  $\tilde{e}$ ? Кеп-и распр. М-Б. и электроны сразу обрываются о стенку сосуда.  $\rightarrow$  боль  $\tilde{e}$  вылетает из металла.

КОМЕТ.

2 сф. по изотермическому способ. термодинамики.  
26 декабрь. (со вчераш.)