Содержание

Пока температура конечна — ошибка будет. Нужно учитывать температуру.

Квантовая статистическая физика.

Н-р, для теплоёмкости мы получили различные выражения, принимая различные модели. Опыт подтверждает то одну, то другую формулу, или вообще не сходится с ними.
Здесь классическая теория не даёт точного ответа.

При квантовом подходе механическое описание не возможно для системы с большим числом частиц. Невозможно задать траекторию точно для частицы. И нужно задавать одновременно измеримые величины.

Если задаём одновременно измеримые величины, то состояние чистое ~~величины~~ (состояние) наз-ся.

Задаётся $\psi(q,t)$ $q=\{q_1, q_2 \dots q_N\}$

И измеряется среднее значение:

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

Физич. величине ставится в соответствие оператор.

$$\psi(q,t) = \sum_n C_n(t) U_n(q)$$

$$\int U_m^* U_n\, dq = \delta_{mn}$$

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m \underbrace{\int U_n^* \hat{f} U_m\, dq}_{f_{nm}}$$

f_{nm} — матрич. элемент.

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m f_{nm}$$

Она упрощается, если вместо U_n взять соб. функции оператора $\hat{f}$.

$$\hat{f} U_n = f_n U_n \Rightarrow f_{nm} = f_n \delta_{mn}$$

матрица становится диагональной

$$\Rightarrow \langle f \rangle = \sum_n |C_n|^2 f_n$$

Пока температура конечна — ошибка будет. Нужно иначе делать температуру.

Квантовая статистическая физика.

Н-р, для теплоёмкости мы получили различные выражения, принимая различные модели. Опыт подтверждает то одну, то другую формулу, или вообще не сходится с ними.
Здесь классическая теория не даёт точного ответа.

При квантовом подходе механическое описание не возможно для систем с большим числом частиц. Невозможно задать траекторию точно для частицы. И нельзя задавать одновременно измеримые величины.

Если заданы одновременно измеримые величины, то состояние-чистое ~~величины~~ (состояние) наз-ся.

Задаётся $\psi(q,t)$ $\quad q=\{q_1, q_2 \dots q_N\}$

И измеряется среднее значение:

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

Физич. величине ставится в соответствие оператор.

$$\psi(q,t) = \sum_n C_n(t)\, U_n(q)$$

$$\int U_m^* U_n \, dq = \delta_{mn}$$

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m \underbrace{\int U_n^* \hat{f} U_m \, dq}_{f_{nm}}$$

f_{nm} — матриц. элемент.

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m f_{nm}$$

Она упрощается, если вместо U_n взять соб. функции оператора $\hat{f}$. матрица становится диагональной

$$\hat{f} U_n = f_n U_n \quad \Rightarrow \quad f_{nm} = f_n \delta_{mn}$$

$$\Rightarrow \langle f \rangle = \sum_n |C_n|^2 f_n$$

При измерении величины физической, мы измерим одно из соб. значений данной величины

C_n – играет роль вер-ти измерения данной физ. величины.

Если система находится в чистом состоянии, т.е. описывается ψ функцией $\psi(q,t) = U_k(q)$

$$\Rightarrow C_k = 1 \quad C_{n \neq k} = 0 \quad \Rightarrow \langle f \rangle = f_k$$

Это полностью, детерминированный результат, так происходит редко.

Нас интересует макроскопическая система – с большим числом частиц.

Смешанное состояние – статистика измерения – она описывается матрицей плотности.

Статистическая матрица (матрица плотности)

Коэффициент C_n и C_m^* заменить на коэфф-ты матрицы ρ

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

f_{nm} – матричный элемент оператора физической величины

тензор II ранга

$$\langle f \rangle = \sum_m (\hat{\rho} \hat{f})_{mm} =$$

где $\hat{\rho}$ – оператор матрицы плотности

сумма диагональных элементов – это шпур (след)

$$= Sp(\hat{\rho}\hat{f})$$

Универсальная запись, не зависящая от выбора базисных функций

$$C_n^* C_m \rightarrow \rho_{mn}$$

Это для смешанного состояния.

Матрица плотности так же имеет нормировку

$$\int \psi \psi^* dq = 1 \text{ – это в „чистом" случае}$$

$$\sum_{n,m} C_n^* C_m \int U_n^* U_m dq = \sum_n C_n^* C_n = 1$$

разложение по собственным функциям

Делаем замену и получаем для смешанного типа
$\sum_n \rho_{nn} = 1$ или $Sp(\hat{\rho}) = 1$ - условие нормировки

Макроскопич. система в термодинамич. рав-сии описывается матрицей плотности, в диагональном
тогда обозначим $\rho_{nn} = \rho_n$
тогда $\langle f \rangle = \sum_n \rho_n f_n$
одно из соб. значений физич. величины

Можно сделать вывод из теории вер-ти: теперь у нас дискретность (набор соб. значений оператора f физ. величины). Соб. значение имеет смысл дискретной случ. величины => получаем что ρ_n - вер-ть состояния данной системы.

До этого получали ур-ние Лиувилля и на его основании делали предположения о св-вах пл-ти вер-ти, в итоге постулировали их, т.к. они ни чем не „проверялись".

Уравнение движения для матрицы плотности.

В состоянии имеем вол. функцию ψ, в подчиняется ур-нию Шредингера: $i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$

Простейший вид Гамильтона $\hat{H} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + U(q_k)$ - гамильтониан для газа $\hat{p}_k = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_k}$

Разложим ψ по ортонорм. функциям: $\psi = \sum_m C_m u_m$

$i\hbar \sum_m \dot{C}_m u_m = \sum_m C_m \hat{H} u_m$ → производная по времени

Умножим скалярно u_n^* и интегрируем

$$i\hbar \sum_m \dot{C}_m \underbrace{\int u_n^* u_m dq}_{\delta_{mn}} = \sum_m C_m \int u_n^* \hat{H} u_m dq$$

$$i\hbar \dot{C}_n = \sum_m H_{mn} C_m$$

В макроскопич. системе удобнее всё выражать через энергию. В качестве базисных функций берём энергию

$$\hat{H} U_n = \hat{E}_n U_n$$

E_n – соб. значение.

$$H_{nm} = E_n \delta_{nm} \quad (*)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = E_n c_n$$

и E – const

$$c_n \sim e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$ – это для стационар. случая.

Для полной системы:

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_n^* c_m) = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) c_n^* c_m$$

Можем Σ смешанную систему как замкнутую сист. получаем:

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

Имея в виду $(*)$ можем записать в матричном виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{mn} = \frac{i}{\hbar}\sum_k(\rho_{mk} H_{kn} - H_{mk}\rho_{km})$$

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

коммутатор

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$ – уравнение Неймана

Она описывает необход. состояния смешанной системы.

По сути ур-ние Неймана яв-ся постулатом

Оно проверено на эксперименте.

П.1. элемент матр. пл-ти определен

Для термодинамич. равновесия для эргодич. системы должно выполняться условие.

$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0$ => это будет тогда когда H и ρ коммутируют.

Если оператор какой-то величины коммутирует с $\hat{H}$, то он сохраняется (интеграл движения)

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

=> это выполняется когда матрица ρ — диагональна.

Эта диагональность — есть один из постулатов квантовой статистики. $\rho_{mn} = \rho_n \delta_{nm}$

Утверждение: ρ_n есть функция от E_n $\rho_n = \rho_n(E_n)$

Это тоже постулат.

Опираясь на св-ва (утверждения) можно написать.

Микроканоническое квантовое распределение.

В клас. стат ке: относится к изолир замкнут. систем

Теперь: приближение к изолир. и замкнут. системам становится более жёстким.

Есть набор. дискретн. уровней.

Спектр становится более плотным когда из дискрет. в непрерыв переходим.

$$\Delta\Gamma = e^{S/k} \text{ — стат. вес.}$$ (число микросостояний соот-щее энергиям между интервала)

$$D(E) = \frac{\Delta E}{\Delta\Gamma} \text{ — расстояние между уровнями}$$

$$D(E) = \Delta E e^{-S(E)/k}$$

И в пособии оцениваем $\Delta E = \frac{1}{\sqrt{N}}$ $S \sim N$

С ↑ числа частиц экспоненциально уменьшается расстоя кие между уровнями (спектр дискретный, но плотный)

(*) Чтобы система не была переведена в другое состояние и она была замкнутой нужно: $U_{вз} << D(E)$

Есть условие неопр-ти Гейзенберга $\delta E \, \Delta t \geq \hbar$

Чтобы такую дискретную ~~систему~~ представить и $U_{вз} << D(E)$ нужно $\delta(E) << D(E)$

На практике эти условия как правило не выполняются

Но если они выполнены, то $E_0 = E_k$ и $\rho_n = C \delta_{nk}$

и условие нор-ки $\sum_n \rho_n g_n = 1$

g_n — кратность вырождения (число состояний с одной и той же энергией)

Все квантовые состояния с одной и той же энергией могут описывать ~~соб. знач.~~

$$=> \quad C = \frac{1}{g_k}$$

Но ведь получилось чистое состояние (статистика исчезла). Мы получаем при измерении одно и тоже значение (полное измерение).

Но в жизни это не так и условие (*) не выполняются вместе и полностью.

Используют квази процесс

~~Если~~ энергия вз-вия $\underline{U_{вз} << E_0}$ (**)

тогда $\rho_n = C_n \delta(E_n - E_0)$ — здесь непрерывная дельта фу-ция

При (**) в дискретном спектре E_n всегда есть значение в близи к E_0. Тогда с некоторой точностью

Здесь ρ_n — δ-ть. Нужно найти C из условия нор-ки.

$\int \rho_n d\Gamma = 1$ → элемент соот-щий фазов. прост. $d\Gamma$

Воспользуемся зависимостью от энергии и услов. нор-ку:

$$\int \rho_n(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon = 1$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{D(\varepsilon)}$$

число ~~уровней~~ квантовых состояний приходящихся на единичный интервал уровней

$$\Rightarrow \boxed{\rho_n = \frac{1}{g(E_0)}\,\delta(E_n - E_0)}$$ — микроканонич. распределение для изолированной квантовой системы.

$$g(E) = \frac{\Omega(E)}{(2\pi\hbar)^f}$$

$$\rho = \frac{1}{\Omega(E_0)}\,\delta\left(H(p,q) - E_0\right)$$ — в классике это плотность вер-ти

Вводим ρ_n — вероятность и $\rho_n = \rho\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^f$

плотность вер-ти; объем приходящийся на одно квантовое состояние

Квантовое каноническое распределение.

Говорим про систему, находящуюся в равновесии с термостатом. Идея перехода такая же как и в классике сделали.

Для перехода от класси. к квантовым есть некоторое правило и то что получили — постулат.

$$\rho \xrightarrow{\text{замена}} \rho_n$$

$$H \xrightarrow{\text{замена}} E_n$$

+ для заданного числа частиц

$$\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/\Theta} \qquad \text{где } \Theta = kT$$

вер-ть что энергия представляет энергию E_n.

$$\rho = \frac{1}{Z_{кл}} e^{-H/\Theta}$$

для величины заменим векторами

$$\Rightarrow \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/\Theta}$$

$$\rho_{nn} = (\rho_n) = \frac{1}{Z} \int u_n e^{-\hat{H}/\Theta} u_n \, du$$

Если в качестве соб. ф-ций берем соб. ф-ции гамильтониана

$$\hat{H} u_n = E_n u_n$$

$$e^{-\hat{H}/\Theta} u_n = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{\Theta^k} (\hat{H})^k u_n =$$

можно разложить в ∞ ряд Тейлора

действуем k-раз гамильтонианом на функцию u_k

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{\Theta^k} (E_n)^k u_n = e^{-E_n/\Theta} u_n$$

подставляем в ρ_{nn}

$$\Rightarrow \rho_{nn} = \frac{1}{Z} e^{-E_n/\Theta}$$

Уточним нормировочный множитель Z.

Условие нор-ки $Sp(\hat{\rho}) = 1$

$$\sum_n g_n \rho_n = 1$$

g_n — кратность вырождения, т.к. должны суммировать по всем состояниям

$$\Rightarrow Z = Sp\{e^{-\hat{H}/\Theta}\} = \sum_n g_n e^{-E_n/\Theta} -$$

статистическая сумма (сумма по всем состояниям с учетом кратности их вырождения)

Свободная энергия

$$F = -kT \ln \left\{ \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{\mathcal{H}(p,q)}{kT}} \frac{dV_{2f}}{(2\pi\hbar)^f} \right\}$$

было в классике выражение для свобод. энергии

Это статистический вес. Убираем лишние знаки

Сейчас квантовые состояния и то что было под ln — имеет смысл статистической суммы z

Тогда можем записать $F = -kT \ln z$

и тогда

$$\rho_n = \exp\left\{\frac{F - E_n}{kT}\right\}$$

классика

$$\rho = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{\frac{F-H}{kT}}$$

кванты

$$\rho_n = \exp\left\{\frac{F - E_n}{kT}\right\}$$

и

$$\rho_n = \rho\,(2\pi\hbar)^f$$

Получили то же соотношение, что и до этого.

Можем получить среднюю энергию.

$$\langle E\rangle = Sp\{\hat\rho \hat H\} = \sum_n g_n E_n \rho_n \ominus$$

из условия нор-ки следует $e^{-F/\Theta} = \sum_n g_n e^{-E_n/\Theta}$

$$\text{и } z = \exp\{-F/\Theta\}$$

$$\ominus \sum_n E_n g_n e^{F/\Theta} \cdot e^{-E_n/\Theta} = e^{F/\Theta} \sum_n E_n g_n e^{-E_n/\Theta} =$$

$$= e^{F/\Theta}\, \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\underbrace{\left(\sum_n g_n e^{-E_n/\Theta}\right)}_{e^{-F/\Theta}} = e^{F/\Theta}\, \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\left(e^{-F/\Theta}\right)$$

$$= \Theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial\Theta}$$

Энтропия равновесной системы в квантовой статистике.

Опираемся на опр-ние Больцмана $S = k \ln \Delta\Gamma$

Раньше $\rho(\langle E\rangle)\Delta V_{2f} = 1$ — прямоугольная аппроксимация для энергии

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta V_{2f}}{(2\pi\hbar)^f}, \quad \text{а} \quad \rho = \frac{\rho_n}{(2\pi\hbar)^f}$$

$$\Rightarrow \rho_n(\langle E\rangle)\Delta\Gamma = 1$$

$S = -k \ln \{ \rho_n(\langle E \rangle) \}$

$\ln \{ \rho_n(\langle E \rangle) \}$ линейно зависит от энергии =>

ln и <> можем поменять местами

=> $S = -k \langle \ln \rho_n(E_n) \rangle$

Когда усредним умножаем на ρ_n и учитываем кратность => $S = -k \sum_n g_n \rho_n \ln(\rho_n) = -k \underset{\text{шпур (след)}}{Sp} \{ \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \}$

Средняя энергия квантового осциллятора.

Осциллятор некоторой частоты ω.

И для него известно $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ $n = 0, 1, 2, \dots$

набор энергетических уровней квант. осцил-ра.

Пусть есть система из таких осцилляторов. Эта система в равновесии с термостатом тем-рой T и осцилляторы не взаи-ют (по сути идеал. газ из кван. ос-ров)

=> полная энергия = сумме энергий осцилляторов

=> сред. энер. = сумме сред. энер. осцил., но т.к. осцил. в одном состоянии, то нужно вычислить для одного.

Вычисляем стат. сумму одного осцил-ра квантового

$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/\Theta} =$, $\Theta = kT$ если учесть, что кратность вырождения энер. уровней $g_n = 1$ (они не вырождены)

$= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{\Theta}}$

$q = e^{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}}$

$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$

т.к. это сумма убывающей геометр. прогрессии

=> $\boxed{Z_1 = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}}}}$ — стат. сумма для отдельного квант. осциллятора системы наход. в равновесии с термостат

$$\langle E \rangle = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \Theta} = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta}\left(-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right) - \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}}\right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}}}{1-e^{-\hbar\omega/\Theta}}$$

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}}$$ — средняя энергия квантового осциллятора с частотой ω

$$\langle \varepsilon(\nu) \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

Второе слагаемое зависит от темп-ры, когда $T \to 0$, то оно $\to 0$, а первое от темп-ры не зависит. Энергия $\frac{h\nu}{2}$ — энергия нулевых колебаний (когда $T \to 0$)

Нужно посмотреть классическое описание

В классике (энергия приходящаяся на одну степень свободы) приходится ~~величина~~ kT.

Чтобы это получить нужно положить $h\nu \ll kT$ тогда $\langle \varepsilon(\nu) \rangle \simeq kT$ (первым слагаемым можно будет пренебречь т.к. это условие а exp в ряд раскладываем)

При больших темп-рах получаем переход к классике (или по другому $\frac{h}{k}$ — устремим к 0)

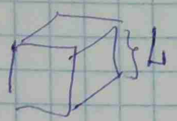
Равновесное электромагнитное излучение

Поле излучения подчиняется волновому уравнению и можно записать волнов. ур-ние для вектор. потенциала

$$\Delta A - \frac{1}{v_\varphi^2}\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 0$$ область однородная и в ней нет источников

Простейшая система, где могут быть эл/маг излучение — кубический резонатор.

У него идеальн. провод. стенки. Нас интересует случай где хар. масштаб $L \gg$ длины волны λ



$$\begin{cases} A = 0 \\ \frac{\partial A}{\partial n} = 0 \end{cases}$$ — гран. условия

Решая волн. ур-ние с гран. условиями получаем (ищем решение в виде плоской волны)

$$A = \sum_k A_{\vec{k}} \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$A_{\vec{k}} = q_{\vec{k}}(t)\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

Для плоской волны получим

$$\ddot{q}_{\vec{k}} + k^2 v_\varphi^2 q_{\vec{k}} = 0$$ — ур. гармонич. осциллятора

где $\omega_k = k v_\varphi$

Это позволяет представить эл/маг. поле в этом резонаторе можно представить в виде осцилляторов.

Важнейшая величина это расчет энергии, спектра. Сколько приходится на опред. интервал частот кол-во осцилляторов? Нужно определить.

$$\frac{2L}{\lambda_x} = n_x \quad \text{где } n_x = 1, 2, 3$$

$$\lambda_x = \frac{2\pi}{k_x}$$

Тогда условие $\exists$ колебаний — что вдоль ребра L укладывалось целое число длин волн

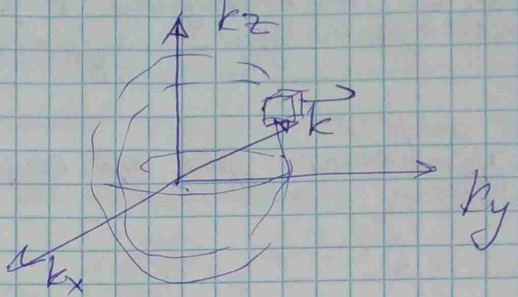
$$\begin{cases} k_x L = \pi n_x \\ k_y L = \pi n_y \\ k_z L = \pi n_z \end{cases}$$ условие опред. соб. частот в этом резонаторе.

Вдоль оси x получаем стоячую волну

где $\omega = v_\phi \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$

∀ k-пространство

Можем посчитать число элементарных в этом маленьком кубе



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

Для кубического резонатора L^3 можно записать как V, т.е. $L^3 = V$

Нас интересует только модуль вектора $\vec{k}$

Поскольку стоячая волна - это бегущие волны в → и ← направлении ⇒ нужно взять только $\frac{1}{8}$ этого сферического слоя

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

Теперь переходим к частотам

↓ на языке частоты →

$$= \frac{4\pi V \nu^2}{v_\phi^3} d\nu =$$

Теперь ∀ что в резонаторе вакуум $v_\phi = c$

Теперь должны представить систему в равновесии с темп-рой T

И вспоминаем 1 начало термодинамики.

Объём V – пример внешнего макроскопич. парам.

Форма области (тела) нигде не фигурирует в термодинамики

Можно считать, что эта формула справедлива и для области с эл/м излучением какой-то в равновесии с термостатом тем-рой T.

Если X резонатор просто с эл/маг излучением то он не находится в равновесии и здесь неверно будет здесь считать.

уравнение для гар. осцил — линейное (в силу линейности ур-ний М-ла)

В электродинамике вбирается k и ω соот-ет две волны отличающиеся поляризацией (двухкратное поляризац. вырождение)

Поэтому нужно удвоить

$$\Delta n_{\nu} = \underbrace{V \frac{8\pi}{c^3}}\nu^2 \Delta\nu$$

часто называется числом осцилляторов

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle E(\nu) \rangle$$

получаем единицу в единицу объема в единицу частот — это и есть спектральное

$$\boxed{\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2 h}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}}$$

— формула Планка для равновесного эл/маг. излучения

здесь нет энергии нулевых колебаний

Для каждой частоты отсчёт энергии идёт от уровня при $T \to 0$ — т.е. энергия нулевых колебаний это уровень отсчёта

В электродинамике — изучали неравновесное эл/маг излучение и его ток, сейчас оно возникло само (т.к. там есть термостат) и оно равновесное все частоты от 0 до ∞ возбуждаются равновероятно.

Как перейти к классич. аналогу? $h\nu \ll kT$ путём разложения в ряд exp получаем

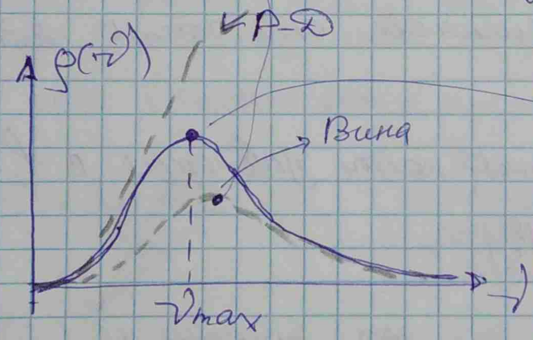
$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$ — формула Рэлея - Джинса

(она соотв. з/н о вращении и сред. энергии)

Диапазон частот для в это восполнено — радиодиапазон.

Если $h\nu \gg kT \Rightarrow \rho_\nu \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}$ — это формула Вина (ν - возрастает exp-убывает $\Rightarrow$ их произведение имеет max

$$\nu_{max}^{Вина} = 3\frac{kT}{h}$$ — видно что max частота растёт с тем-рой (это закон смещения Вина)



$$\frac{d}{d\nu}\left(\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}\right) = 0$$

$$\nu_{max} = 2{,}8\frac{kT}{h}$$

Найдем полную внутр. энергию:

$$U = \int \langle\varepsilon(\nu)\rangle z_\nu d\nu = V\int \rho_\nu d\nu =$$

$$= V\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \qquad x = \frac{h\nu}{kT}$$

$$U = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{k^4T^4V}{h^4}\underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx}_{\text{табличный интеграл}} = \frac{\pi^4}{15}$$

При больших x интеграл сходится

$$\Rightarrow U = \sigma T^4 V, \text{ где } \sigma = \frac{8}{15}\frac{\pi^5 k^4}{c^3 h^3}$$

Это з/н Стефана-Больцмана для равновесного излучения

k - постоянная Больцмана

Как догадались, что нужно учесть квант. эффекты?
Считали интеграл по всем частотам формулы Рэлея-Джинса и получили расхождение
→ ультрафиолетовая катастрофа
Это дало толчок развитию квантовой теории.

Нельзя экспериментально сделать, чтобы $U = const$ при расширении чтобы тем-ра уменьшалась, т.к. эл/маг излучение само по себе занимает весь объём.

Но в масштабах вселенной (космоса) по теории большого взрыва расширение тем-ра уменьшалась. Такое излучение такое было обнаружено — назвали его реликтовым излучением (и за всё время существования вселенной оно остыло 2,7 K

Зная з/н С-Б можно найти давление с которым давит излучение на стенку.

$$U = \sigma T^4 V$$

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

это получали раньше

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T} + \sigma T^3$$

$$p = \frac{1}{3} w \quad \text{где } w = \frac{U}{V} = \sigma T^4$$

Это соотв-ет экспериментальным данным электродинамики.

Почему мы пренебрегаем энергией нулевых колебаний?
Но если её подставить, то в интеграле получим расходимость.
Это так называемая проблема вакуума
На языке фотонов

Тело в равновесии с излучением

Речь идёт об вакууме (или хотя бы об изотропной среде) — все направления равноправны. Поэтому собственные (квантовые) колебания распространяются во всех направлениях (в разных).
Можно говорить об спектральной плотности энергии:

$\rho_{\nu,\vec n}$ — спектральная плотность энергии в направлении $\vec n$ в единицу телесного угла

$\rho_{\nu,\vec n} = \frac{1}{4\pi}\rho_\nu$ от $\vec n$ в случае равновесия не зависит.

ρ_ν — из формулы Планка надо брать

$\vec S = \vec v_{гр} w$ — плотность потока энергии

вектор Пойнтинга

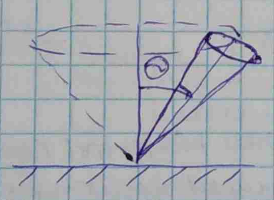
$v_{гр} = c \qquad w = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu$

Все частоты возбуждаются равновероятно

$c\rho_{\nu,\vec n}\, d\nu\, d\Omega = \frac{c}{4\pi}\rho_\nu\, d\nu\, d\Omega$

Плотность энергии — энергия, пересекающая площадку единичной площади перпендикулярно распространению волны.

∀ тело в полости такого излучения в равновесии в термостате.



Какая энергия падает на единичную площадку с частотами в интервале $d\nu$ в единицу времени в интервале углов $d\Theta$ под углом Θ к нормали?

$$\frac{c}{4\pi}\rho_\nu \cos\Theta\, d\nu\, \underbrace{2\pi\sin\Theta\, d\Theta}_{\text{элемент } d\Omega}$$

он взялся потому, что ∀-вали площадку перпендикуляр. распростра-ю

$A(\nu,\Theta)$ — доля падающей энергии, поглощаемая этим телом (единичн. площадкой в единицу времени)

→ наз-ся поглощательная способность тела

Считаем тело настолько большим, что насквозь ничего не проходит.

$\rho_\nu \frac{c}{4\pi} A(\nu,\Theta)\cos\Theta\, d\nu\, 2\pi\sin\Theta\, d\Theta$ (1)

(*) ρ_ν вблизи пов-ти от времени зависеть не должна

В равновесии часть поглощенной энергии компенсируется излучаемой энергией тела.

Введем излучательную способность: $J(\nu,\Theta)$

(2) $J(\nu,\Theta)\, d\nu\, 2\pi\sin\Theta\, d\Theta$ — энергия излучаемая в $d\Theta$

Чтобы было равновесие излуч = погл $\Rightarrow$ (1)=(2) чтобы было выполнено (*)

$$\boxed{\frac{I(\nu,\Theta)}{A(\nu,\Theta)} = \frac{c}{4\pi}\rho_\nu \cos\Theta}$$ — з/н Кирхгофа для равновесного излучения

Важно: отношение не зависит от св-в тела (его характеристики не важны)

З/н получили в предположении:

1) поверхность гладкая

2) Не происходит люминесценции (изменение частоты)

При учёте шероховатости поверхности переходим к интегралам:

$$\int I(\nu,\Theta)\, 2\pi \sin\Theta\, d\Theta = \frac{c\rho_\nu}{4\pi}\int A(\nu,\Theta)\cos\Theta\, 2\pi\sin\Theta\, d\Theta$$

Учтём изменение излучения

$$\iint I(\nu,\Theta)\, 2\pi\sin\Theta\, d\Theta\, d\nu = \frac{c}{4\pi}\iint \rho_\nu A(\nu,\Theta)\, 2\pi\sin\Theta\cos\Theta\, d\Theta\, d\nu$$

Соот-ет равновесию тела с излучением при какой-то тем-ре T

Введём идеализацию:

Абсолютно чёрное тело (АЧТ) - тело, поглощающее всё падающее излучение и ничего не отражающее.

$A(\nu,\Theta) = 1$

Из жизни пример — печная сажа

Искусственное АЧТ — полость с дырочкой, стенки покрыты сажей

Отражается и с каждым отражением поглощается всё больше

I_0 — полная интенсивность (по всей пов-сти тела во все направления)

$$I_0 = \frac{c}{4\pi}\int_0^\infty \rho_\nu\, d\nu \int_0^{\pi/2} 2\pi\sin\Theta\cos\Theta\, d\Theta = \frac{c}{4V}U$$

где U — внутр. энергия

$I_0 = \sigma' T^4 \qquad \sigma' = \frac{c}{4}\sigma$

Излучение АЧТ — равновесное излучение.

В случае неравнов. излучения

$\rho_{\nu,\vec n}\, d\nu\, d\Omega$ — простран. плотность энергии (может сильно зависеть от $\vec n$)

Введём эффективную тем-ру $T_{эфф}$ — тем-ра равновес. излучения для в ρ_ν из формулы Планка совпадает с ρ_ν для нерав. из-ния

$$\rho_{\nu,\vec{n}} = \frac{1}{4\pi}\rho_\nu(T_{эфф})$$

$$T^{эфф}_{\nu,\vec{n}} = \frac{h\nu}{k\ln\left\{1+\frac{2h\nu^3}{c^3}\frac{1}{\rho_{\nu,\vec{n}}}\right\}}$$

вблизи ν по направлению $\vec{n}$

$T^{эфф} = T_{термостата}$ – если подставить равновес. излучение

Используется для оценки интенсивности.

Квантовая теория теплоёмкости идеального газа.

В идеал. газе пренебрегаем взаим-ем между частицами

$a \gg \lambda_{де Бройля}$ где a – расстояние между частицами (здесь квантовые св-ва не проявляются)

Поступат. дв-ние хорошо описывается классикой.

Теплоёмкость для одноатом. газа тоже получается хорошо. Для двуатомного возникают проблемы (теплоёмкости разные при жёсткой модели и осцилляторе.)

Как моделировать? Двуатомная молекула – квантовый осциллятор.

$$U = \underbrace{поступ. + вращ}_{классика} + \underbrace{колеб.}_{квантовое} \text{ – для двуат. м-лы}$$

Для описания колеб. энергии:

$$U_{vib} = N^* kT^2 \frac{\partial \ln z_i^{vib}}{\partial T}$$

vib – вибрационная (колеб.) z_i – отдельный осциллятор

$$c_V^{vib} = \frac{\partial U_{vib}}{\partial T}\Big|_V \quad \text{вклад в теплоёмкость от колеб. энергии}$$

$$c_V^{vib} = k\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{\exp\{\hbar\omega/kT\}}{\left(e^{\hbar\omega/kT}-1\right)^2} \quad \text{– это соот-ет эксперименту}$$

$$kT \gg \hbar\omega, \quad T \gg T_v = \frac{\hbar\omega}{k} \quad \text{– характерная вибрационная тем-ра}$$

$c_V^{vib} \approx k$ на одну степень свободы на одну трамимолекулу согласуется с теоремой о равновес. распред. энергии по степеням свободы и с теоремой о вириале

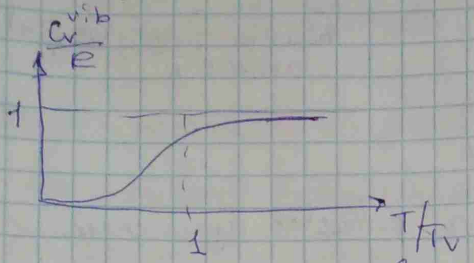
$$T \gg T_v$$

$$c_V^{vib} \simeq k\left(\frac{T_v}{T}\right)^2 e^{-T_v/T}$$

vib теплоёмкость экспоненциально уменьшается при уменьш. тем-ры

Получается как-будто и нет колебаний при низких тем-рах

Это наз-ся вымерзание колеб-ых степеней свободы



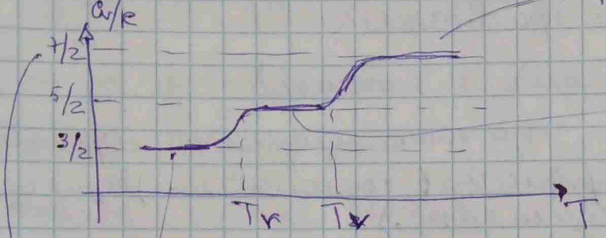
При квантовом рассмотрении получаем, что вращательная степень свободы похожа на колеб-ную, т.е. похожа на квантовый ротатор

Для него можно ввести ротационную темп-ру:

$T_r = \frac{\hbar^2}{2kI}$, где I-max момент инерции молекулы (отно-но оси перпен. линии, соединяющ. атомы)

При $T > T_r$ - также происходит вымерзание вращения

Качественно:



вращение и колебание

жесткая молекула, но может вращаться

при учете колебаний атомов в молекуле по формуле класс. осциллятора

переход на одноатомный газ без вращений и колебаний

Для реальных двухатом. молекул $T > T_v$

Для водорода H_2: $T_r = 84{,}4°K$, $T_v = 6100°K$

При столкновении молекул возможна диссипация - развал на 2 атома когда $E_{взаим\text{-}вия} > E_{связи}$

Характерная температура $T_{дисс} = 53000°K$ для H_2

Квантовая теория теплоёмкости твёрдого тела

было в классике

На каждую колебат. степень свободы приходится целое значение kT, целое значение k и мы получали $c_V = 3R$ для одной грамм-молекулы на основании теорем о равновест. распр. энергии по степеням свободы и теорем о вириале. Но экспериментально - при понижении темп-ры формула не работает

* колебание решетки твёр. тела как квантового осциллятора

$$U = 3N^*\left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}\right)$$

энергия нулевых колебаний - здесь расходимости нет (N^* - велико)

$$c_V = \frac{3k\left(\frac{T_э}{T}\right)^2 e^{T_э/T}}{\left(e^{T_э/T} - 1\right)^2}, \text{ где } T_э = \frac{h\nu}{k}$$ - температура Эйнштейна

Для $T >> T_Э$ $\quad c_V \approx 3k$

Для $T << T_Э$ $\quad c_V \sim e^{-T_Э/T}$

Это полная теплоёмкость.

Вымерзание есть, но у/к слишком быстрый. Молекулы связаны и нет поступат. и вращ. дв-ния.

В эксперименте тем-ра Эйнштейна - не такая (теория Эйнштейна мала) - в решётке совсем не независимые осцилляторы

↓

он предполагал, что атомы кристал. решетки независимы

Дебай: квантовые осцил-ры в кристалле имеют определ. частоты (не конкретную частоту как у Эйнштейна)

$$U = \underbrace{\sum_{k=1}^{3N} \frac{h\nu_k}{2}}_{U_0} + \sum_{k=1}^{3N} \frac{h\nu_k}{e^{h\nu_k/kT} - 1}$$

(не играет роль)

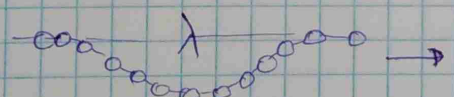
N - велико $\Rightarrow \sum \to \int$

$$\Rightarrow U = \int \langle E(\nu) \rangle z_\nu \, d\nu$$

z_ν - число квант. осцилляторов на единич. интервал частот

Предположение Дебая: в качестве независимых осцилляторов надо к-ть не отдельные атомы в узлах решётки, а упругие волны. Каждая волна - квантов. осциллятор

Упругие волны в кристаллу, твёр теле.



или продольные

Тепловое движение частиц в твёр теле как бы звук. Звуковые колебания - фононы

$$z_\nu = V 4\pi \nu^2 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$

групповые скорости продольная (∥) поперечная (⊥)

Будет двукратное вырождение по направлению туда/обратно для попереч. волны

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

Важно: волна - дискретная структура

Для физич. смысла необходимо много атомов на длину волны

Ограничено по частоте

$$\int_0^{\nu_m} z_\nu \, d\nu = 3N$$

где ν_m — max возможная частота

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

a — период кристал. решётки

$$V = a^3 N$$

$$\nu_m = v \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}$$

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

Оценка минимально возможной длины волны фононов — хорошее согласие с экспериментом (разумно, потому что меньше быть не может)

$$T_D = \frac{h\nu_m}{k} = \frac{h}{k}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{v}{a}$$ — температура Дебая

Можно оценить для конкретного кристалла

$$U = U_0 + \int_0^{\nu_m} \frac{12\pi V}{v^3}\frac{h\nu^3}{\left(e^{h\nu/kT}-1\right)} d\nu$$

подставили энергию квант. осциллятора и формулу для z_ν

переходим к безразмерным переменным $x = \frac{h\nu}{kT}$ — позволяет упростить зависимость

$$U = U_0 + V\frac{12\pi kT}{v^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3\int_0^{T_D/T}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx$$

Термодинамика и стат. ф-ка (Лекции)

Выяснили, что колебания атомов в крист. реш. образуют упругие волны (их можно считать кван. гар. осцилляторами)

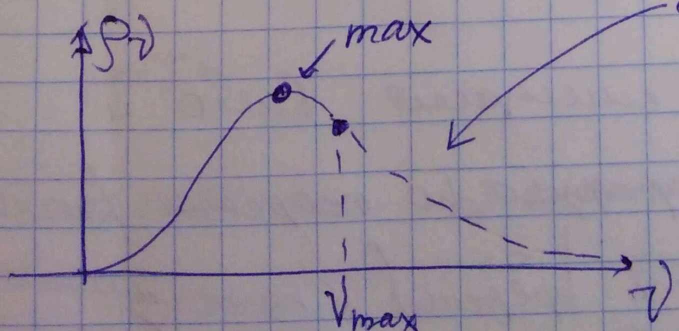
Это похоже на электромаг. излучение в вакууме.

→ эти волны должны иметь опред. длину волны и есть max частота ν_{max} и можно ввести темп-ру Дебая: $T_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$

Σ-руем по всем волнам, то если ввести безразмерную переменную $x = \frac{h\nu}{kT}$, то энергия будет

$$U = U_0 + V\frac{12\pi kT}{v^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx$$

U_0 — энергия (не тепловая)

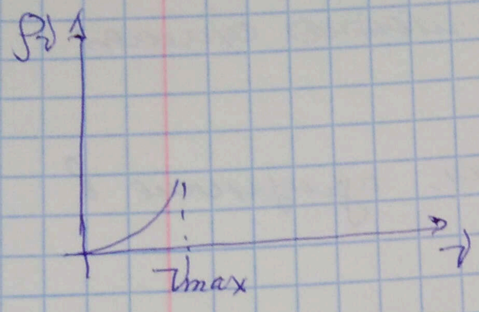


был такой, но теперь дальше ν_{max} не идёт, а обрывается

Высокие тем-ры $T \gg T_D$, max в соотв. [illegible] формуле Планка и max смещается по теореме Вина => при $T >> T_D$ ν_{max} смещается далеко и получаем

и получаем, что $x << 1$

и тогда $e^x \approx 1 + x$



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

и подставляя это в U, то нетрудно показать, что

получим $U \approx U_0 + 3kT$

(в основном k-ем 1 грамм молекулу)

(при учёте замены T_D)

И получаем $C_v \approx 3k$ подтверждение закона Дюлонга-Дебая (получаем соот-вие с эксперим-и)

Если $T << T_D$, то ν_{max} смещается влево и ν_{max} попадает на хвост графика по теореме Планка интеграл до очень больших пределов, поэтому заменяем $\int_0^{T_D/T} \to \int_0^{+\infty}$ и получаем прак-ки то что было в эл/маг излучении, отличие что здесь стоит $\overline{v}$, а там была скорость света

$$\Rightarrow U = U_0 + V\frac{4}{5}\frac{\pi^5 kT}{\overline{v}^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 =$$

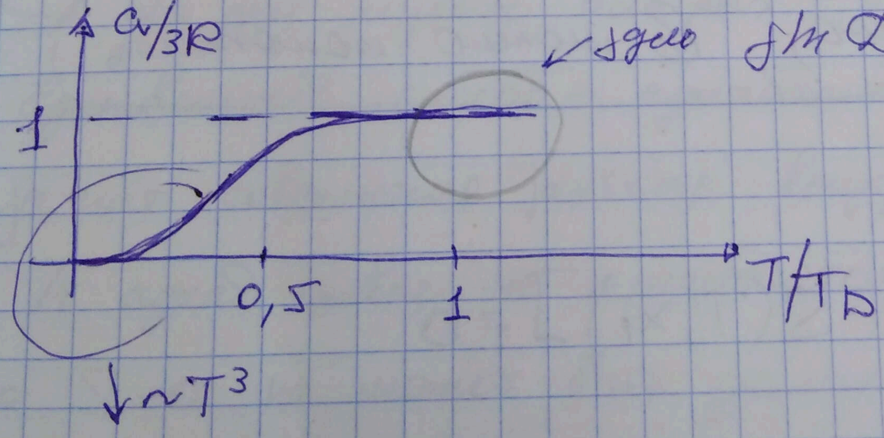
подставим выражение для T_D

$$= U_0 + \frac{3}{5}\pi^4 N k \frac{T^4}{T_D^3}$$

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 N K \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$ — это з/н теплоёмкости Дебая

при низких тем-рах в кристал. тв. телах.

Получаем похожее на Эйнштейна (от. тем-ры убывает, НО по другому закону (у Э-на было по exp-те)



Если говорить об оценке тем-ры Дебая (она зависит от материала), то для Ag $T_D \sim 215^\circ K$
золото

Zn $T_D \sim 234^\circ K$
цинк

Для них уже хорошо работает з/н Дебая

Схождение и количеств-ное, и качественное

Третье начало термодинамики (Принцип Нернста)

Один из постулатов феноменолог. терм-ки
Он связан с изучением тем-ры (а там $\exists$-ие квант. св-ва)

При стремлении тем-ры к абсолют. нулю энтропия S всякой равновесной системы стремится к одному и тому же для всех систем конечному значению, её можно положить равному нулю

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

для простоты возьми один внеш. параметр.

Или в диффер. форме:

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

Не обязательно внеш. параметр, может и внут-ий
главное, что он характеризует систему.

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

можем за нижний предел взять параметр при стремлении к абсолют. нулю.

И константу добавлять не надо.

Чтобы его вычислить, то нужно знать $\frac{đQ^*}{T}$ при низких тем-рах.

При высоких тем-рах можно охлаждать контактом с более холодным телом

А вот при низких тем-рах – такого нельзя

Единственный способ – адиабатический процесс:
за счёт совершения работы внутр. энергия $\downarrow$ и $T\downarrow$

А адиаб. кривые не пересекаются, то состояние с $S=0$ не может быть достигнуто, т.к. адиабата сливается с изотермой, а получается, что за счёт адиабатич. процесса нельзя достигнуть абсолютного нуля.

Мы Ŧ парамагнетик, и там было ~~уменьшение~~ при отключении поле приводило к уменьшению т-ры
(магнетокалорический эффект)

И Ŧ-ли до этого диэлектрик состоящий из полярных молекул и для него был электрокалорич. эффект и для неё получили энтропию.

Воспользовавшись заменой $E \to H$, $D \to B$, $\varepsilon \to \mu$, $\alpha \to \alpha_m$

Возьмём формулу для энтропии диэлектрика в электр. поле и сделаем такую замену, получим энтропию парамагнетика:

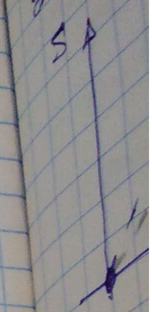
$$S = \underbrace{S_0(T)}_{\text{при выключенном поле}} - \frac{V}{8\pi} H^2 \frac{4\pi \alpha_m}{T^2}$$

Когда $H \uparrow$, то верх. будет убывать. Состояния с большим маг. полем имеют наименьшую хаотичность (а энтропия — это хаос) $\Rightarrow$ S убывает при $\uparrow$ поле

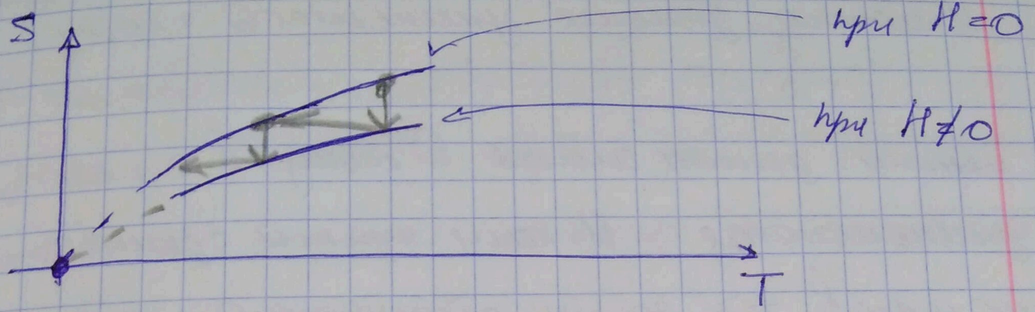
$$\frac{\partial S_0}{\partial T} = \frac{C_{VB}}{T}$$

при постоянном T и B

B — внеш. параметр



Можно нарисовать качеств. график зависимости энтропии от темп-ры для парамагнетика



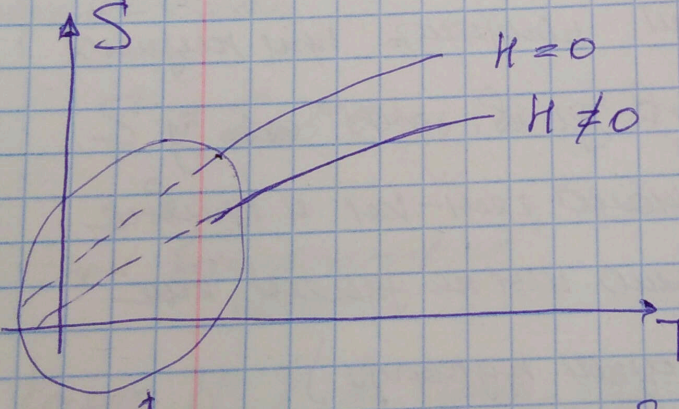
пунктир, т.к. это справедливо при высоких темп-рах наши формулы получены у классики и кв. эффекты не были учтены.

При $H \neq 0$ мы не можем получить при низких темп-рах, мы не знаем, что за кв. эфф. есть у парамагнетика, но есть III начало тем-ки и кривые должны в 0 сойтись (однако мы не знаем как они пойдут — поэтому рисуем пунктир)

Приводим систему в равновесие с термостатом, потом включаем поле H ($\Rightarrow S\downarrow$ т.к. включили поле) помещаем это в-во в теплоизолир. оболочку и медленно квазистатически выключаем поле. Раз процесс адиабатический $\Rightarrow$ но T должна уменьшается. Это и есть магнитокалорический эффект. И можно дальше уменьшать темп-ру

Но т.к. линии должны сходиться в точку в 0, то шаги уменьшаются. И нам нужно сделать ∞-число шагов => достичь абсолютного нуля не получается (можем только приблизиться)

А что было бы если не работало III начало термодинамики?



↑ предполагаем что будет так

Тогда за конечное число шагов получаем что ~~делаем~~ приходим к $T=0$

Следствие Абсолютный нуль темп-р не достижим

Он подтверждается всеми теорем. расчетами и эксперимент. данными.

$\not\exists$ теплоёмкость $C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial(\ln T)}$

устремим $T \to 0 \Rightarrow \ln T \to \infty$

изменение энтропии конечно $\Rightarrow$ теплоёмкость $\to 0$

Следствие.
Любая теплоёмкость должна стремиться к 0 при приближении к абсолютному нулю.

Было $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

устремим T к 0, то $\frac{\partial S}{\partial p} \to 0$

т.е. энтропия от параметра стремится к 0 и $\Rightarrow$

$\alpha \to 0$.

Об однозначности определения энтропии в феноменолог. определении

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{c_V}{T}\,dT$$

можем записать так

$\Rightarrow$ получаем возможность вычислить S при нужных темп-рах (но должны знать как ведет себя c_V при низких темп-рах, тогда неопределенности нет)

$$S(T,p) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

если знаем как c_p ведет себя при $T \to 0$, то сможем определить S.

Что будет давать квантовая статистика?

Общая феноменологич. теор-ка хорошо работает и в классике и при кван. условиях.

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

Мы $\forall$ квантовую систему в равновесии с термостатом

$$F = -kT \ln Z$$

$$Z = \sum_n g_n e^{-E_n/kT}$$

стат сумма

$$\Rightarrow \boxed{S = k \frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z)}$$

С точки зрения квантовой статистики писали так:

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

элемент матрицы (ρ_n)

подставили каноническое расп-ие Гибса

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

Взяли каноничн. распр. Гиббса и просумм-ли по всем квант. состояниям с учётом вырождения => это равно 1.

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

Оба этих определения дают один и тот же результат.

Если $kT \ll E_1 - E_0$

след. уровень

самый нижний энергетич. уровень

=> при $n=0$ будет только одно слагаемое, следующие будет exp-но убывать и будет мало.

$$\Rightarrow \quad Z = Z_0 = g_0 e^{-E_0/kT}$$

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

Понижаем т-ру ещё больше и это будет выполняться => выполняется и при $T \to 0$

Если предположим, что кратность уровня равна $g_0 \neq 1$, то получаем что $S = 0$ и получаем принцип Нернста. Но это не так.

В нашем случае нет оснований предполагать, что нижний уровень не вырожден

Но можем утверждать (предположим), что $g_0 \le N$.

Примеры где $g_0 > N$ – не известны

→ если примем это предположение, то

$$S_0 \simeq k \ln N$$

Работает принцип аддитивности энтропии, т.е.

$$S \simeq kN$$

⇒ получаем $\dfrac{S_0}{S} \simeq \dfrac{\ln N}{N} \ll 1$

С хорошей степени точности несмотря на то что кратность вырождения не равна 1 мы можем говорить что S_0 всегда меньше остальных значений S, т.е. оно $\to 0$ при $T \to 0$

⇒ получаем принцип Нернста

⇒ противоречия квант. статистики нет

Получим $C_V = \frac{12}{5}\pi^4 kN\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$

и видим что $C_V \to 0$ при $T \to 0$

(что получили и из следствия III нач. терм-ки)

$$S' = S_0 \int^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{4}{5}\pi^4 kN\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

подставим C_V из теории Дебая

и согласуется с III началом терм-ки

Для чего это условие справедливо при $T \ll T_D$

Но это условие более простое, чем условие

что $kT \ll E_1 - E_0$ более сложно выполнить.

Видим что принцип Нернста выполн-ся и на практике.

Что происходит при $T \to 0$ с веществом?

В-во превращается в кристалл.

Но гелий He не превращается в кристалл при

$T \to 0$ но в теории жидкого гелия $c \sim T^3$

и для него получается всё в полном соот-вии

с III началом терм-ки

Статистика системы не взаимодействующих тождественных частиц.

Здесь говорим о квантовой статистике.

В некоторых случаях дискретность состояния не особо заметна.

У квант. частиц есть ещё одно св-во!

одинаковые частицы в квантовой механике принципиально не различимы

Это приводит к эффекту – обменное взаимодействие

Ид газ (разреженный) (здесь в-вие слабое) Но для низких тем-рах возникает обменное вз-вие и по этому вз-вию частицы делятся на бозоны и фермионы. Для фермионов есть запрет Паули

Система с переменным числом частиц имеет другое расп-ие его надо обобщить на кв. статистику

Большое каноническое распределение в квантовой статистике

плотность вер-ти

$$\rho = \frac{1}{\zeta} e^{\frac{\mu N - \mathcal{H}(q,p,N)}{kT}}$$ – Большое канонич. рас-ние Гиббса для переменного числа частиц в сист.

$$\zeta = \int e^{\mu N/kT} dN \int e^{-\mathcal{H}/kT} \frac{d\Gamma}{N!}$$

неотличимые частицы состояние: $N!$ делим

Как перейти к квант. случаю?

Заменим операторами:

$$\rho = \frac{1}{Q} e^{\frac{\mu N - \hat{H}_N}{kT}}$$

оператор матрицы плотности

$\hat{H}_N$ – оператор Гамильтона

↑ меняется со изменением числа частиц

$$\rho_{N_i} = \frac{1}{Q} e^{\frac{\mu N - E_{N_i}}{kT}}$$

↑ в-ть того, что система состоит из N частиц в квант. состоянии i с энергией E_{N_i}

$$Q = \sum_N \sum_i g_i e^{\frac{\mu N - E_{N_i}}{kT}}$$

↑ большая статистическая сумма

получается из нормировки ρ_{N_i}

В классике пренебрегаем дискретностью числа частиц и пишем интеграл

А в квант. статистике так нельзя.

$\Omega = -kT \ln Q$ – это определение термодинамич. потенциала Гиббса также сохраняется и в кв. теории

где $\Omega = \Omega(T, \mu, V)$

Используя эти соотношения можно увидеть, что

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

Распределение Бозе и Ферми.

$f_{N_i} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{N_i}}{kT}}$ – вер-ть того что система содержит N частиц и находится в состоянии с энергией N_i

Мы к идеал. газу из тождественных частиц. Каждая частица находится в потенциальной яме и это состояние характеризуется квантовыми числами (Мы их будем записывать как $\vec{k}$)

это не волновой вектор

Этому состоянию соот-ет энергия $E_{\vec{k}}$.

Пусть $N_{\vec{k}}$ – число частиц (число заполнения этого состояния)

Полное число частиц складывается из всех чисел заполнений для каждого $\vec{k}$

$$N = \sum_{\vec{k}} N_{\vec{k}}$$

Энергетич. уровень складывается у всех энергий

$$E_{N_i} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} N_{\vec{k}}$$

Набор квантовых хар-ется объёмом

Энергия также опр-ся объёмом

Случайными являются числа заполнения $N_{\vec{k}}$

Для идеал. газа наход. в рав-сии с термостатом

$$\rho_{N_i} = e^{\Omega/kT} \exp\left\{ \frac{\sum_{\vec{k}} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) N_{\vec{k}}}{kT} \right\} =$$

т.к. сумма суммы ⟹ получаем

$$= e^{\Omega/kT} \prod_{\vec{k}} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) N_{\vec{k}}}{kT}}$$

$N_{\vec{k}}$ – дискретная случ. величина.

Полная вер-ть разбивается на произведение exp, в-ке зависит от состояния.

Вер-ть того, что в $\vec{k}$-том состоянии находится $N_{\vec{k}}$ частиц не зависит от того сколько частиц в другом состоянии

$$\rho(N_{\vec{k}}) = C e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) N_{\vec{k}}}{kT}}$$

С-находится из у. нормировки

$$\sum_{\vec k} \rho(N_{\vec k}) = C \sum_{\vec k} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec k})N_{\vec k}}{kT}} = 1$$

Сколько в среднем частиц находится в одном $\vec k$-ом квант. состоянии в системе, наход-ся в равн-сии с тер-том?

$$\langle N_{\vec k}\rangle = \sum_{N_{\vec k}} N_{\vec k}\,\rho(N_{\vec k}) =$$

$$= \frac{\sum\limits_{N_{\vec k}} N_{\vec k} \exp\left\{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec k})N_{\vec k}}{kT}\right\}}{\sum\limits_{N_{\vec k}} \exp\left\{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec k})N_{\vec k}}{kT}\right\}} =$$

$$= kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left(\sum_{N_{\vec k}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec k})N_{\vec k}}{kT}}\right) \quad (*)$$

Бозоны — частицы с целым спином. Значения $N_{\vec k}$ — любые $= 0, 1, 2, 3\ldots$

тогда в (*) будет геомер. прогрессия со знаменателем $q = \exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_{\vec k}}{kT}\right\}$

Чтобы $\langle N_{\vec k}\rangle$ была нормальной, тогда сумма должна сходится $\Rightarrow$ должна быть убывающая ∞-ая геомер. прогрессия $\Rightarrow$ знаменатель q

должен быть < 1 $\Rightarrow$ должны потребовать, чтобы $\mu \leq 0$ ($\varepsilon_{\vec k} \geq 0$)

$$\langle N_{\vec k}\rangle = -kT\frac{\partial}{\partial\mu}\left\{\ln\left(1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_{\vec k}}{kT}}\right)\right\} =$$

$$= \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec k}-\mu}{kT}}-1}$$

$$\langle N_{\vec k}\rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec k}-\mu}{kT}}-1}$$ — распределение Бозе-Эйнштейна

Фермионы — частицы с полуцелым спином. Для них запрет Паули действует, т.е. $N_{\vec k} = 0, 1$.

$$\langle N_{\vec k}\rangle = -kT\frac{\partial}{\partial\mu}\left\{\ln\left(1+e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec k})}{kT}}\right)\right\} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec k}-\mu}{kT}}+1}$$

$$\langle N_{\vec k}\rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec k}-\mu}{kT}}+1}$$ — распределение Ферми-Дирака

Если есть прямоуг. потенц. яма, то $\vec k$ — это набор n_x, n_y, n_z — числа волн де-Бройля, S — спиновое число.

А как же нам вернуться к классике?

Если к-ем квазиклассич. приближение, ...

[illegible] ...в-а и нужны [illegible],
говорили про фазовые пр-ва и [illegible] говорили, что
из неопределенности Гейзенберга [illegible]
одному состоянию соот-ет ячейка $(2\pi\hbar)^3$, но
[illegible], поэтому должно быть $2S+1$.
Если брать координатную область у μ-пр-ва,
то:
Если расстояние между частицами в коор-ной части μ-пространства больше длин волн де-Бройля,
то квант. св-ва слабые
Это выполняется тогда, когда $\langle N_\varepsilon \rangle \ll 1$ —
большинство ячеек пустые (только в некоторых
есть частицы.

Когда $\mu < 0$ и $|\mu| \gg kT$, то в
exp будет в показателе очень большое число
$\Rightarrow$ $\langle N_\varepsilon \rangle$ будет мало и получим

$$\langle N_\varepsilon \rangle \approx \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right\} \quad (V)$$

получили похожее на распределение Максвелла–Больцмана. Нужно посмотреть, проверить коэффициент

Если ∄ потенц. энергию =0 $(U(\vec r)=0)$, то

$$\langle dn(\vec p, \vec r)\rangle = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p^2}{2kTm}\right\} d\vec p\, d\vec r \quad (1)$$

среднее число изображ. точек в ячейке μ-пространства с объёмом $d\vec p\, d\vec r$

$$E_k = \frac{p^2}{2m}$$

Нужно вычислить хим. потенциал в квазиклассич. приближении.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

своб. энергия идеал. газа одноатом.

$$F = -NkT\ln V - \frac{3N}{2}kT\ln(2\pi mkT) + 3NkT\ln(2\pi\hbar) + kTN\ln N - kTN$$

$$\Rightarrow \mu = kT\ln\left\{\frac{(2\pi\hbar)^3 N}{V(2\pi mkT)^{3/2}}\right\}$$

подставляем в (V) полученную квантовым образом

$$\langle N_{\vec k}\rangle = (2\pi\hbar)^3\frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p^2}{2mkT}\right\} \quad (2)$$

(1) и (2) похожи, но между ними соотношение

$$\langle N_{\vec{k}} \rangle = \langle dn(\vec{p}, \vec{r}) \rangle \frac{(2\pi\hbar)^3}{d\vec{p}\, d\vec{r}} \quad ?$$

Имеет ли место такое соотношение

$d\vec{p}\, d\vec{r}$ – объем ячейки элементарный в μ-пространстве

$(2\pi\hbar)^3$ – для одной

Среднее число частиц в одном квантовом состоянии = число частиц деленное на объем

Нам нужно чтобы в μ под ln была малая величина

=> условие $\langle N_{\vec{k}} \rangle \ll 1$ эквивалентно условию

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

Придадим ему наглядность!

Тепловая волна де Бройля $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m v}$

v – характерная скорость частицы

Подставим тепловую скорость $v \sim \sqrt{\frac{kT}{m}}$

тогда $\lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k T}}$ — тепловая длина волны де Бройля

$\frac{V_{\text{объём}}}{N_{\text{число частиц}}} = l^3$ где l — среднее расстояние между частицами

Тогда $\left(\frac{\lambda_T}{l}\right)^3 \ll 1$ — это тоже самое условие (**)

критерий перехода к классич. состоянию.

Идеал. газ наз-ся невырожденным если он описывается классикой и он яв-ся вырожденным, если описывается квантами.

Тем-ра вырождения $T_{выр} = \frac{\hbar^2}{km}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$

Классический предел $T \gg T_{выр}$

Если $T \sim T_{выр}$ или $T < T_{выр}$ — то будет описываться квант. формулами

№1. Воздух при нормал. атм. давлении и при норм. тем-ре.

Делаем оценку тем-ры вырождения

$$\frac{N}{V} \sim 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$$

$$m = \frac{M_0 \text{ — молярная масса}}{N^*} \simeq \frac{30}{6 \cdot 10^{23}} \sim 5 \cdot 10^{-23} \text{ г} \text{ — масса молекул воздуха}$$

N^* — число авогадро

$$T_{\text{выр}} = \frac{(6{,}6 \cdot 10^{-27})^2}{1{,}38 \cdot 10^{-16}} \frac{1}{5 \cdot 10^{-23}} \left(10^{19}\right)^{2/3} \simeq 6 \cdot 10^{-2} \text{ К}$$

Ни о каких квантовых эффектов при норм. условиях в воздухе.

№2.

Электроны проводимости кристал. твёр. тела.

$$\left(\frac{N}{V}\right) \sim 5 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{см}^3} \qquad m \simeq 10^{-27} \text{ г}$$

$$T_{\text{выр}} \simeq 8 \cdot 10^4 \text{ К}$$

=> имеется вырождение, при этом не только в обычных условиях, но и при более сильных

№3. Плазма

$$\frac{N}{V} \sim 10^{16}$$

$$T_{\text{выр}} \sim 10 \text{ К}$$

В ионосфере $\frac{N}{V} \sim 10^6$

Полупроводниковая плазма

$\frac{N}{V} \sim 10^{16}$ Твёр-достаточно жука

Тепловая ионизация атомов.

Имеем газ (разреженный). Атом хаотич. движутся и происходит столкновение и при ударе $\bar{e}$ может ~~образоваться~~ оторваться и образуется ион.

$n = e + i$

нейтральная электрон ион

Кроме процессов ионизации может происходить рекомбинация, т.е. $e + i = n$

Возникает равновесное значение кол-ва нейтр. атомов, $\bar{e}$ и ионов.

Пусть система закрыта. Пусть число $\bar{e}$ и ионов остается постоянным $N_e + N_i = const$

Для однократной ионизации $N_e = N_i$

Пусть происходит всё при $p = const$ и $T = const$

Мы в ~~условиях~~ условиях полного термодинам. равновесия.

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

Чтобы ~~прийти~~ в равновесие для данного случая нужно чтобы описывалось термодинам. потенциалом Гибса и нужно $\delta\Phi = 0$

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

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_n} + \frac{\partial\Phi}{\partial N_e}\frac{dN_e}{dN_n} + \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\frac{dN_i}{dN_n} = 0$$

Изменение числа ионов, $\bar{e}$ и нейтр. частиц связанно с ~~[illegible]~~ и $dN_i = -dN_n$, $dN_e = -dN_n$

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

Знаем для смеси частиц

$$\Phi = \sum_k N_k \mu_k \quad \text{и} \quad \mu_k = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_k}\right)_{T,p}$$

Тогда условие ~~экзотермичности~~

$$\mu_n - \mu_e - \mu_i = 0$$

$\mu_n = \mu_e + \mu_i$ — условие эквилибриума для равновесного состояния данной системы.

условие термодинамич. равновесия

Мы 4-ем вырожденный газ.
И чтобы было достаточно создать 4-ем
$T \gg T_{выр} \Rightarrow$ классика

$$\langle N_{\vec{k}} \rangle = e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\vec{k}}}{kT}}$$

$$\sum_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle = N$$

т.к. описание классическое, то нужно записать $\varepsilon_{\vec{k}}$.

Поступательное дв-ние $\bar{e}$ можно с большой точностью описывать классикой

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{p^2}{2m}$$

Как записать μ для $\bar{e}$?

$\bar{e}$ не имеют внутр. степеней свободы и можем воспользоваться след. формулой для одноатомн. идеал. газа.

$$\mu_e = kT \ln\left(\frac{(2\pi\hbar)^3 N_e}{V(2\pi m \cdot kT)^{3/2}}\right)$$

В газе про спиновое вырождение не говорим. Но для электрона оно есть и равно $2S+1$. Для $\bar{e}$ $S = \frac{1}{2} \Rightarrow$ будет

два ē с одним состоянием но разными спинами,
Одному состоянию с известным импульсом
и коор-той соот-ет два ē с разными
направлениями спина

$$\Rightarrow \mu_e = kT \ln\left\{ \frac{(2\pi\hbar)^3 N_e}{2 \cdot V (2\pi m k T)^{3/2}} \right\}$$

из-за спина

Внешнего поля нет
($U(\vec{r}) = 0$)

$$E_{\vec{k}} = \frac{p^2}{2M} + E_n$$

У атомов и молекул есть свои энергет. уровни.

До этого T-ры все атомы, в находились в основном энергет. уровне и мы именно от этого уровня $\mathcal{E}$-ли,

Сейчас так поступать нельзя, т.к. ион и атом нейтраль-ный имеют разное основное состояние и $\Rightarrow$ нельзя ввести ~~один~~ отсчёт от конкретного уровня

Надо написать μ для ионов и нейтральных молекул, т.е. μ_n и μ_i

Используем условие нормировки: $\sum_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle = N$

подставив $\langle N_{\vec{k}} \rangle$ при высоких тем-рах,

получаем $N_n e^{-\mu_n/kT} = \sum_{\vec{k}} e^{-\varepsilon_{\vec{k}}/kT}$

для нейтральных молекул

суммирование по всем квант состояниям частицы в потенц. яме.

Поступательное движение описывается классически

поэтому можно суммирование $\to \int$ для кинетической части

$$e^{-\mu_n/kT} = \frac{1}{N_n} \int e^{-p^2/2MkT} \frac{d\vec{r}\, d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot$$

значает, что говорим про нейтрал. молекулы

число квант. состояний в элементе $d\vec{r}\, d\vec{p}$ в μ-пр-ве

$$\cdot \sum_i g_i^{(n)} e^{-E_i^{(n)}/kT}$$

суммирование по внутренним состояниям

$$= \frac{V}{N_n} \frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \sum_i g_i^{(n)} e^{-\frac{E_i^{(n)}}{kT}}$$

от $\int d\vec{r}$ от $\int d\vec{p}$

$$\Rightarrow \mu_n = kT \ln\left\{ \frac{N_n}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi MkT)^{3/2} \sum_i g_i^{(n)} e^{-E_i^{(n)}/kT}} \right\}$$

хим. потенц. для нейтр. молекул

Будем считать, что масса иона и масса нейтральных молекул одинаковые (т.е. однократная ионизация)

Тогда в (*) просто заменим n на i только суммирование будет по другим квант. состояний для иона. (но формула по виду такая же)

$$\boxed{\left(\frac{N_i}{N_n}\right)^2 = \frac{V}{N_n}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\frac{2\sum_k g_k^{(i)} e^{-E_k^{(i)}/kT}}{\sum_i g_i^{(n)} e^{-E_i^{(n)}/kT}}}$$

Однократная ионизация $N_e = N_i$

формула Саха

показывает ~~отношение~~ степень ионизации

(Здесь будут средние значения число N_i, N_e, N_n)

$$\begin{cases} kT \ll \left(E_1^{(n)} - E_0^{(n)}\right) \\ kT \ll \left(E_1^{(i)} - E_0^{(i)}\right) \end{cases} \quad (*)$$

Энергия теплового движения меньше разности энергий иона и нейтр. ~~атома~~ в возбужденном состоянии и основном

Тогда формула Саха превращается в:

$$\left(\frac{N_i}{N_n}\right)^2 \simeq \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{N_n(2\pi\hbar)^3}\,\frac{2g_0^{(i)}}{g_0^{(n)}}\, e^{-\frac{(E_0^{(i)}-E_0^{(n)})}{kT}}$$

кратность вырождения основного уровня

Энергия основного состояния иона больше энергии основного состояния нейтрал. атома. Их разница — это энергия ионизации

Нас интересует степень ионизации.

Если предположим что степень ионизации порядка ионизации, т.е. $\frac{N_i}{N_n} \sim 1$ тогда видим, что

$$\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{N_n(2\pi\hbar)^3} \gg 1 \to$$ это эквивалентно тому что $T \gg T_{выр}$

$\frac{g_0^{(i)}}{g_0^{(n)}}$ величина порядка 1.

т.к. это велико, то exp будет мала.

Но когда это будет? Когда $kT \ll (E_0^{(i)} - E_0^{(n)})$

Это условие давно понятно, т.к. требуем

выполнение (*)

Но за счёт первого сомножителя большого получаем большую степень ионизации

$$\frac{N_{E_1}}{N_{E_0}} = \underbrace{\frac{g_1}{g_0}}_{\sim 1} e^{-\frac{(E_1-E_0)}{kT}}$$

↑

отношение ионов/атомов в возбужд. состоянии к числу ионов/атомов в основном состоянии

Какой смысл в первом сомножителе?

$\frac{1}{\langle N_E \rangle}$ – среднее число состояний приходящихся на одну частицу когда он перешёл в непрерыв. спектр (оторвался)

$$\| $$

$$\frac{V(2\pi m kT)^{3/2}}{N_n(2\pi\hbar)^3}$$ → можно это показать

т.е. переходит из дискретного спектра в непрерывный и за счёт этого получаем (v)

В теории квант. теплоёмкости идеал. газа делаем оценки для H_2 (водорода) оцениваем тем-ру диссоциации (распад на два нейтр. атома)

А диссоциация и ионизация чем-то похожи. Поэтому, если тем-ра может быть больше тем-ры диссоциации, надо осторожно смотреть как рассчитывать теплоёмкость (т.к. может начаться из дискр. спектра переход в непрерывный)

Уравнение состояния квантового идеального газа из элементарных частиц.

∀ газ, где пренебрегаем силовым взаим-ем частиц. Внутр. степени интересовать не будут, если они находятся в одном состоянии.

Одинаковые частицы не различимы в кв. теории.
Идеал. газ – частицы в разных квант. состояниях.
Система статист. независима от частиц в другом квант. состоянии

$$\rho_{N_i} = \prod_{\vec{k}} \rho_{N_{\vec{k}}}$$

вер-ть, что в системе N частиц в i-том квантовом состоянии

$$\rho_{N_{\vec{k}}} = \frac{1}{\xi_{\vec{k}}} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) N_{\vec{k}}}{kT}}$$

стат сумма

Опр-ся из нор-ки $\sum_{N_{\vec{k}}} \rho_{N_{\vec{k}}} = 1$

$$Q_{\vec{k}} = \sum_{N_{\vec{k}}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})N_{\vec{k}}}{kT}}$$

число заполнения всех квантовых состояний

набор энергетических уровней для частицы → набор квант. состояний

$$\rho_{N_i} = \frac{1}{Q} e^{\frac{\mu \sum_{\vec{k}} N_{\vec{k}} - \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} N_{\vec{k}}}{kT}}$$

$$= \frac{1}{Q} \prod_{\vec{k}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})N_{\vec{k}}}{kT}} \qquad (1)$$

полная стат. сумма нашего идеал. газа

$$\rho_{N_i} = \prod_{\vec{k}} \frac{1}{Q_{\vec{k}}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})N_{\vec{k}}}{kT}} \qquad (2)$$

Сравнивая (1) и (2) получаем $Q = \prod_{\vec{k}} Q_{\vec{k}}$

До этого получили: $\Omega = -kT \ln Q =$

большой термодинам. потенциал

$$= -kT \sum_{\vec{k}} \ln Q_{\vec{k}} = -kT \sum_{\vec{k}} \ln \left[\sum_{N_{\vec{k}}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})N_{\vec{k}}}{kT}} \right]$$

по всем состояниям частицам

по всем числам заполнения

мы вычислим её для бозонов и фермионов

$$\Omega = \pm \sum_{\vec k} \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\vec k}}{kT}}\right)$$

бозоны фермионы

Что представляет собой набор $\varepsilon_{\vec k}$?

Энергетические уровни расположены близко в потенц. яме с размером L

$$\varepsilon_{\vec k} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

число волн Де Бройля, укладываемых по x, y, z.

Можем получить расстояние между энергетич. уровнями и если его приравняем к kT, то

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = kT$$

то получаем при $L = 1$ см, то $T \sim 10^{-11}$ K

=> уровни близко => дискретностью можем пренебречь.

Можем от $\sum$ перейти к $\int$, при получает. движении

переход к квазиклассическому описанию

$$\varepsilon_{\vec k} = \frac{p^2}{2m} = \varepsilon$$

$$\Omega = \pm kT \int \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}\right) \frac{g\, d\vec p\, d\vec r}{(2\pi\hbar)^3}$$

g - кратность вырождения по спину.

Мы считаем, что внеш. поля нет $U_0 = 0$

$\int d\vec{r}$ дает V, $\int d\vec{p}$ переходим к интегралу по углам (это дает 4π) и интегралу по модулю $|\vec{p}|$.

$$\Rightarrow \Omega = \pm kT \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right) p^2 dp$$

Учитывая связь импульса и энергии (нерелятивистскую) можем перейти к $\int$-нию по энергии

$$\Omega = \pm kT \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \int_0^\infty \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right) \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

Учитывая, что $\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{2}{3} d\left(\varepsilon^{3/2}\right)$

и проинтегрировав по частям, получим:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{g V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \mp 1} \right)$$

Дискретность не учитываем, но различие для бозона и фермиона учитываем внутр. энергия

$$U = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle =$$

складываем, т.к. имеем идеальный газ

по всем возможным квант. сост. частицы

$$= \sum_{\vec{k}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} \mp 1} =$$

подставим распределение Б–Э и Ф–Д

$$= \int \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \mp 1} \frac{g\, d\vec{p}\, d\vec{r}}{(2\pi\hbar)^3} \Rightarrow$$

$$\int d\vec{r} = V \qquad \int d\vec{p} = 4\pi \int |\vec{p}|^2 dp \to 4\pi \int \dots d\varepsilon$$

$$\boxed{U = \frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2}\, \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \mp 1}}$$

Сравнивая Ω и U получаем (учитывая, что $\Omega = -pV$ в феноменологическом смысле) и в классике, и в квант. теории)

$$\boxed{pV = \frac{2}{3} U}$$ — уравнение состояния нерелят. квант. идеал. газа

При этом учли что движение нерелятивистское!

Проверим предельный переход к классике.
Если взять одноатомн. идеал. газ невырожденный
при темп-ре >> темп-ры вырождения

тогда $U = \frac{3}{2} NkT$

откуда получаем $Vp = NkT$

Случай слабого вырождения

Какое отличие при случае малых квант. свойств?
Как охарактер. малость степени вырождения?
Вводят коэф-т активности

$$A = e^{\mu/kT}$$

Если $\mu < 0$ и μ большое, то $A \ll 1$
— это и есть случай слабого вырождения
(активность мала)

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

вычислим приближенно при $A \ll 1$

$$= A\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT}\frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{1\mp \underbrace{Ae^{-\varepsilon/kT}}_{\text{мало} \Rightarrow \text{раскладываем в ряд Тейлора}}} \simeq$$

$$\simeq A\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT}\left[1\pm Ae^{-\varepsilon/kT}+\dots\right]\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon$$

Вычислив это получим

$$U \simeq \frac{g\, m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3} V (kT)^{5/2}\,\frac{3\sqrt{\pi}}{4}A\left[1\pm\frac{A}{2^{5/2}}\right]$$

A связана с μ. Мы должны её представить по другому в приближении

$$\sum_{\vec{k}}\langle N_{\vec{k}}\rangle = N$$

заменяем на $\int$

и делаем тоже самое, что и делали получим

$$\frac{g\, m^{3/2}V}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\mp 1}=N$$

Отсюда выражаем μ, его подставляем в A и его (после этого) раскладываем в ряд Тейлора

$$\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\,\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,(kT)^{3/2} A\left[1\pm\frac{A}{2^{3/2}}\right]\simeq\frac{N}{V}$$

отсюда надо выразить A.

В нулевом приближении

$$A_0=\frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2} g}\,\frac{N}{V}$$

Учтём поправки ~~более~~ I порядка по A:

$$A\simeq\frac{A_0}{1\pm\frac{A_0}{2^{3/2}}}\simeq A_0\left(1\mp\frac{A_0}{2^{3/2}}\right)$$

Для фермионов и бозонов активность различная, при чём для бозонов меньше, чем в классике, а для фермионов — больше.

Подставим в U полученное A:

$$U\simeq\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\,V(kT)^{5/2}\,\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\,A_0\left(1\mp\frac{A_0}{2^{5/2}}\right)$$

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1\mp\frac{A_0}{2^{5/2}}\right]$$

Подставим $\mathcal{U}$ в ур-ние состояния:

$$pV = NkT\left[1 \mp \frac{A_0}{2^{5/2}}\right]$$

Если $A_0 \to 0$, то получаем классику.

При учете малых поправок по A

Для бозонов при одинаковых V и T, давление будет меньше, а для фермионов наоборот (по отношению к классике).

Бозоны как бы эффективно притягиваются, а фермионы — эфф-но отталкиваются — это связано с запретом Паули для фермионов. Бозонам такого запрета нет, поэтому и притяжение.

Вырожденный Бозе-газ

Квантов. св-ва отличают-ся между бозоны и фермионы. Бозоны — нет запрета Паули, спин целый.

Аналогия и хим. потенциал растет при понижении тем-ры именно при низких тем-рах T-ем Бозе теорию.

Для приближения к $T_{кр}$ надо пол-ся квант. теорией.

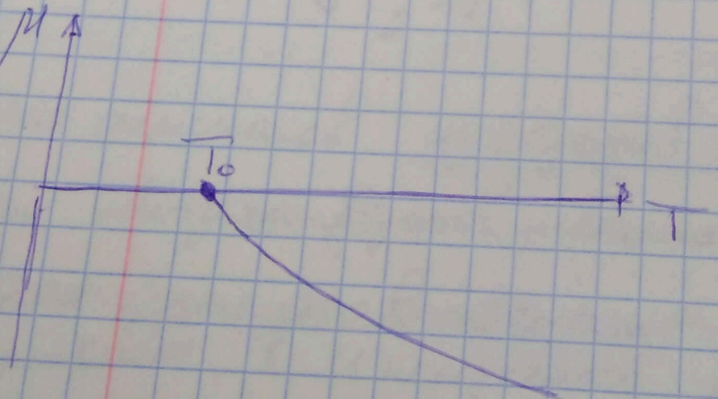
$$\frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^{+\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}-1}=\frac{N}{V}\quad(*)$$

нормировка

Если число частиц зафиксировано и фик-ан V. Тогда при T — уменьшается и $\varepsilon>0$, $\mu\leq 0$ получаем что показатель пол-ной exp — возрастает тогда при $\forall$ значении энергии подынтегр. функция убывает, но чтобы показатель exp-ты не менялся нужно предположить, что

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N/V}<0 \quad (\text{при } T\uparrow\ \mu\downarrow,\ \text{а } T\downarrow\ \mu\uparrow)$$

Можно построить качественный график $\mu(T)$



Видно что при некоторой темп-ре хим. потенциал обращается в 0. Обозначим эту темп-ру T_0.

полагая $\mu = 0$ в (*), получаем

$$\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^{+\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0}-1}=\frac{N}{V}$$

Удобнее перейти к безразмерной переменной

$$x = \frac{\varepsilon}{kT_0}$$

$$\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}(kT_0)^{3/2}\underbrace{\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{x}\,dx}{e^{x}-1}}_{\text{это просто число равное 2,31}}=\frac{N}{V}$$

Выражаем T_0

$$T_0 = \frac{3,31}{g^{2/3}}\frac{\hbar^2}{km}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Если сравним с темп-рой вырождения, то получим, что $T_0 \approx T_{выр}$ с точностью до постоянных множителей.

А что будет если мы берём $T < T_{выр}$

По этой формуле получаем, что μ должно расти, но для бозонов $\mu < 0$. Противоречие.

Если предположим что $T < T_0$, а $\mu = 0$

Что получается? Но получаем, что

Константы те же самые, а $T\downarrow$ $\Rightarrow$
доля уменьшается числа частиц
Условие нормировки выполняется для
другого числа частиц

$$\frac{N'}{N_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (2)$$

Но куда деваются частицы? Мы вроде их зафиксировали?

Это было решено Эйнштейном

Смотрим на условие нормировки: мы заменили Σ на $\int$ т.к. уровни близко и дискретностью можно пренебречь. Энергия отсчитывается от 0. и стоит $\sqrt{\varepsilon}$.

Поэтому частицы находящиеся на самом нижнем уровне при $\varepsilon = 0$ выпадают из интеграла и вклада не дают.

Нужно выделить отдельно частицу с нижней энергией $= 0$.

$$\sum_{\vec{k}} N_{\vec{k}} = N \quad (1)$$

Выделим с $\varepsilon = 0$ и получаем

$$N = \frac{g_0}{e^{-\mu/kT}-1} + \text{— нулевой член суммы (1)}$$

g_0 — кратность вырождения энергии с $\varepsilon=0$

А остальные уровни идут тесно и поэтому пишем так как было:

$$(+)\quad V\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}-1}$$

Если возьмём $T>T_0$, то μ не обращается в 0 и первое слагаемое принимает конечное число. Все наши соотношения справедливы при $N\to\infty$ и $V\to\infty$ и второе слагаемое несравнимо больше чем первое и поэтому нулевым членом можем пренебречь. Но приближаясь к T_0 получаем что I и II слагаемое становятся одного порядка и мы должны его учитывать. Как учесть сколько частиц с $\varepsilon=0$.

Фактически N' — это второе слагаемое, а мы тогда его знаем (2) и получаем

$$N_{\varepsilon=0} = N\left(1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right)$$

и видно что при уменьшении Т-ры это

числа $N_{\varepsilon 0}$ растёт.

Это явление скапливания частиц на нижнем уровне наз-ся конденсацией Бозе-Эйнштейна.

Теперь на основе этого предсказания можем найти внутр. энергию при $T<T_0$ и можем писать эту же формулу, т.к. частицы на уровне $\varepsilon=0$ вклада давать не будут

$T<T_0$, $\mu=0$

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

и его уравнение состояния, в справедливо при широком диапазоне тем-р

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

Получаем, что давление p не зависит от объёма при $T<T_0$ (сис-му не сжимаем, меняем V, но p не меняется)

Это похоже на двухфазную жидкость (переход конденсация пара в жидкость и наоборот)

Здесь аналогичное название конденсация.

Если при $T < T_0$ и фиксир. темп-ра и уменьшаем V, то растёт T_0 и => отношение $\frac{N'}{N}$ уменьшается

Конденсация — это ф-ция взаимодействия, квантовое явление (св-во).

$T \to 0$ $p \to 0$

Для сравнения рассмотрим следующее:

Если бы не было квант. св-в, а была бы больцмановская теория, она предсказывает что на самом нижнем энергетич. уровне частиц больше, чем на любом ~~других~~ уровне. Но нам надо сравнивать число частиц на нижнем ур-не и общее число частиц на других, тогда получаем

$$\frac{N_{\varepsilon=0}}{N'} = \frac{g_0}{\sum\limits_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{g_0}{\frac{g(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \int\limits_0^\infty e^{-x}\sqrt{x}\,dx}$$

уровни близко друг к другу $\Rightarrow \sum \to \int$

и в макроскопическом приближении $N \to \infty$, $V \to \infty$

получаем $\frac{N_{\varepsilon=0}}{N'} \to 0$ и никакой конденсации нет. Это не ~~та~~ так!

Это ещё раз показывает, что конденсация имеет сугубо квантовое свойство (квантовая природа)

Представить, что газ будет идеал. газом
при нужных тем-рах невозможно. В-ва кристаллизуют-
Когда гелий 4, который переходит в жидкость, а не в тв.
ся. Есть гелий 4, который при тем-ре тело
$T \approx 2{,}19^\circ K$ — она с хорошей степенью точностью
совпадает с нашей формулой для $\bar{T}_0$
(при условии что считали его газом) и
в этот момент пропадает вязкость. Молекулы
гелия — это бозе частицы. Получаем для
жидкого гелия — свойство сверхтекучести.
и пропадает трение.

Явление сверхпроводимости — при некоторых
нужных тем-рах сопротивление $R \to 0$
Свободные $\bar{e}$-ны образуют куперовскую пару и в
этой паре спин целый и пары ведут себя как
бозоны и при нужных тем-рах исчезает трение и
как следствие $R \to 0$.

В естеств. условиях все в-ва кристаллизуются.
Но сегодня разреженный газ охладить
и при этом он не образовал ни в жидкость и
не в тв. тело. Это искусственно было сделано.

И было получено, то что предсказал Эйнштейн.

Фотонный газ.

Для них спин = 1. Это бозоны.

Этот газ обладает специфическими св-вами

Если для молекул газа можем в его объёмы зафиксировать, число частиц можем поменять,

Если возьмем фотоны и будем менять объём, то здесь число фотонов нельзя посчитать из-за эффектов поглощения, излучения.

Представим систему в неполном равновесии и при переходе к равновесию далее выполняется условие Клаузиуса получаем

$$dF < -SdT - pdV - \sum_k X_k dx_k + \mu dN$$

для переменного числа частиц

И если $T = const$, $V = const$ и $X_k = const$

а для бозе частиц $\mu \leq 0$.

и получаем $dF < \mu dN$

Но если предположить что $\mu \neq 0$ для $\forall$ тем-ры и для $\forall$ состояния, то при приближении к равновесию $dF<0$.

Но такой результат мы получаем, что если зафик-ть темп-ру и внеш. параметр, то

F должно принимать в равновесии минимал. значение.

и тогда $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,x_k}=0$

но ведь $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,x_k}=\mu$

и мы пришли к тому, что предположили что $\mu=0$ для фотонов может быть при $\forall$ темп-ре.

Но если число частиц не фиксировано

и $d\Omega<0$

$\Omega = F-\mu N \Rightarrow dF<0$

Наше предположение не противоречит общим термодинам. св-в

Пусть μ не $\neq 0$, но откуда его определить?

Раньше считали из условия нормировки.

Но теперь фотоны рождаются и умирают $\Rightarrow$ число частиц меняется и тогда неоткуда определить μ.

Поэтому полагают, что $\mu = 0$.

Второе специфическое св-во — это релятивизм фотонов. У них $m_{покоя} \to 0$ и их $v \to c$.
Это должно быть учтено.

Для релятивистской частицы кинетич. энергия!
(потенциальной пренебрегаем $U_0 = 0$)

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

Импульс $p = \dfrac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$

В случае ультрарелятивистских частиц — или, в частности, фотоны, $v \to c$ и получаем $\varepsilon = pc$

Раньше было $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m_0}$

Из квантовой физики: $\varepsilon = h\nu$, $p = \dfrac{h\nu}{c}$

$\Rightarrow$ два св-ва 1) $\mu = 0$

2) релятивизм $\varepsilon = h\nu$, $p = \dfrac{h\nu}{c}$.

Общая формула та же, но учитываем эти св-ва

$$\langle N_\varepsilon \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Считаем внутр. энергию.

$$U = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle =$$

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon = h\nu \qquad \mu = 0$$

Опять переходим от Σ к $\int$, т.к. уровни тесно расположены друг к другу

$$= \int \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \underbrace{\frac{g\, d\vec{p}\, d\vec{r}}{h^3}}_{\text{число квантовых состояний в } d\vec{p}\, d\vec{r} \text{ в } \mu\text{-пространстве}} =$$

Удобнее по $d\vec{r}$ перейти к интегралу по сфер. коорд.

g - кратность спинового вырождения

$$= V 4\pi g \int_0^\infty \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \frac{p^2 dp}{h^3} =$$

$$= \frac{V 4\pi g}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

и можем написать $U = V \int_0^\infty \rho_\nu d\nu$

для эл/маг. излучения вводим ρ_ν

и можем сделать то же самое и для фононного газа.

Считаем внутр. энергию.

$$U = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle =$$

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon = h\nu \qquad \mu = 0$$

Снова переходим от $\sum$ к $\int$, т.к. уровни тесно расположены друг-другу

$$= \int \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \underbrace{\frac{g\, d\vec{p}\, d\vec{r}}{h^3}}_{\text{число квантовых состояний в } d\vec{p}\, d\vec{r} \text{ в ф-пространстве}} =$$

Удобнее по dr перейти к интегралу по сфер. коор-т.

g - кратность спинового вырождения

$$= V 4\pi g \int_0^\infty \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \frac{p^2\, dp}{h^3} =$$

$$= \frac{V 4\pi g}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3\, d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

и можем написать $U = V \int_0^\infty \rho_\nu\, d\nu$

для эл/маг. излучения вводим ρ_ν

и можем сделать то же самое и для фононного газа

Сравнивая формулы получаем:

$$\rho_\nu = \frac{4\pi g \nu^3 h}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (**)$$

Похоже на формулу Планка.

Для фотонов $g = 2$

g не получается из формулы $\underbrace{g = 2S+1}$

где S - спин, но эта формула для нерелятивистских, а у нас релятивистские, поэтому его по другому считаем.

Если подставим $g = 2$ в $(**)$, то получим формулу Планка в чистом виде.

То что мы сделали можно назвать корпускулярным выводом формулы Планка. До этого проведенный вывод можно назвать волновым.

Это и есть подтверждение, что $\mu = 0$ для фотонов при $\forall$ темп-ры и это подтверждается экспериментально.

Фотоны – рождаются и умирают.

$$N = \sum_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle$$

От $\Sigma \to \int$, потом к частоте, учитывая $g=2$, получаем интегральную запись:

$$N = V\frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1} =$$

Вводим безразмерную переменную $x = \frac{h\nu}{kT}$

$$= V\frac{8\pi}{c^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x-1}}_{\text{даст число}}$$

Число фотонов зависит от темп-ры и объёма. Еще получаем что при $V\to 0$ $N\to 0$ и $N\to 0$ при $T\to 0$ (все фотоны поглощаются)

Сделаем предельный переход к классике

Переход к классике число фотонов в одном квантовом состоянии мало, т.е. $\langle N_{\vec{k}}\rangle \ll 1$, имея в виду что $\langle N_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}$ для фотонов неравенство выполняется если $h\nu \gg kT$

Какая формула получается из ф-лы Планка при $h\nu \gg kT$? Формула Вина, а там остается h.

Но в знаменателе мы пренебрегаем 1 и получаем больцмановское распределение
Когда фотоны энергичные, то формула приходит к Больцману и h остаётся и остаются квантовые св-ва

При $h\nu << kT$ получаем ф-лу Рэлея-Джинса и h там уходит, но в(ν) нельзя пренебречь единицей в знаменателе

Фотонный газ сугубо квантовый. Нельзя получить полный переход к классике
Что же такое классическое эл/м волна? Это случай $h\nu << kT$ и чтобы получить большую амп-ду у волн нужно большое число фотонов (ассоциацию)

Когда х-ем квант. осцилляторы мы пренебрегаем энергией нулевых колебаний $\rho_{\nu_0} = \frac{4\pi\nu^3 h}{c^3}$

и мы брали её за отсчёт. Но для разных частот надо брать разное.

А на языке фотонов энергии нулевых колебаний нет (нет соотв-щих этому слагаемых)

Но получили что $N \to 0$ при $T \to 0$

А энергия волновых колебаний нулевая и получалась при $T \to 0$.

Энергия нулевых колебаний не относится к фотонам, а по существу она относится к вакууму

Вырожденный Ферми-газ

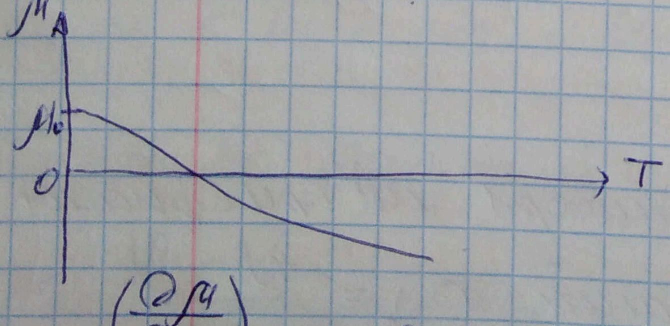
Специфика квантовых св-в фермионов при низких тем-рах T.

Что происходит с химич. потенциалом?

Условие нормировки: $\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = \frac{N}{V}$

Нужно чтобы μ менялся с температурой T.

Качественно:



Знаем про высокие температуры T

μ любое вещественное

Для фермионов нет ограничения на знак.

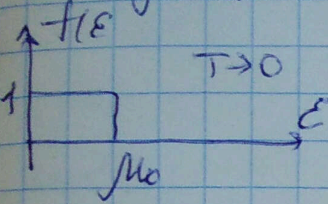
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} < 0$$

Предельный случай:

$$\langle N_{\vec{\varepsilon}} \rangle = f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$$

$$\lim_{T\to 0} f(\varepsilon) = \theta(\mu_0-\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon<\mu_0 \\ 0, & \varepsilon>\mu_0 \end{cases}$$ где μ_0 – хим. потенц. при $T\to 0$

ступенчатая функция



Заполнены все энергетические уровни до уровня, в соот-ет μ_0. На них по одному электрону

$$g=2S+1 \text{ (нерелятивизм)}$$

$S=\frac{1}{2}$ для электрона и $\Rightarrow g=2$.

μ_0 – max возможное значение ε

$$\mu_0=\varepsilon_{max}=\varepsilon_F$$

$$\frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}V\int_0^{\varepsilon_{max}}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon=N$$

$$\frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}V\frac{2}{3}(\varepsilon_{max})^{3/2}=N$$

(*) $\varepsilon_F=(3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$ – для случая электронов когда $g=2$

В импульсном прос-ве аналогичная картина

$$p_{max}=\sqrt{2m\varepsilon_F}, \quad \varepsilon_F \ll m_0c^2$$

Внутри сферы с радиусом $R=\sqrt{2m\varepsilon_F}$ изображающие точки, зовем пов-ть Ферми. Вне сферы точек нет

$T_{выр}$ для электронов проводимости в металле $\gg$ T нагретых катодов. Там эл-ны сильно вырождены – образуется Ферми-газ.

Какая внутр. энергия Ферми газа при $T\to 0$? для $\bar{e}$ пров. металла

$$U_0 = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \frac{2}{5}(\varepsilon_F)^{5/2}$$

Имея в виду (*) получаем:

$$U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad \text{при } T \to 0.$$

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

Давление Ферми газа при предельно низкой тем-ре T:

$$p_0 = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$

При $T \to 0$ потенц. энергии частиц нет, внешнего поля нет. Остаётся только кинетич. энергия в виде $U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ и она не стремится к 0. Квантовое св-во: при $T \to 0$, когда нет теплового движения, остается кинет. энергия, в приводит к появлению давления.

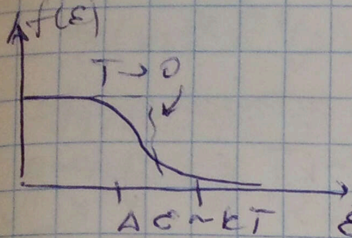
Типичная концентрация электр. проводимости в металле:

$\frac{N}{V} = 5 \cdot 10^{22} \frac{1}{см^3}$ $\quad p_0 \approx 5 \cdot 10^4$ атм т.е. колоссальное давление на стенки сосуда.

Что есть сосуд, когда речь идет о металле?

Электрон заряжен, на границе возникает потенц. барьер, в удерживает е проводимости в металле. В металле есть запрещ. и разрешённые зоны и е харак-ся эфф. массой m_{eff}. Если ε_F нах-ся у верхней границы разрешённой зоны, то электрон пров-и ведут себя похоже на идеал. газ.

Возьмём $kT \ll \varepsilon_F = \mu_0$, то вместо ступеньки будет:



Резкая граница размывается за счёт теплового движения

$kT \ll (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$, что эквивалентно $T \ll T_{выр}$

Сильное вз-вие электронов заключается в кулоновском взаим-вии. Энергию можно оценить $\frac{\varepsilon e^2}{a}$, где a — характерное расстояние иона до $\bar{e}$.

$a \sim \left(\frac{ZV}{N}\right)^{1/3}$

Кулоновская энергия должна быть мала по сравнению с кинетической энергией — это условие вырожденности.

Можно написать: $\frac{Ze^2}{\left(\frac{ZV}{N}\right)^{1/3}} \ll kT$ — условие, что $W_{кул} \ll$ энергии теплового движения

$\frac{N}{V} \ll \frac{(kT)^3}{Z^2 e^6}$ — чем меньше концентрация, тем ближе газ к идеальному

Случае сильно вырожденный электронный газ; $\varepsilon \approx kT$

$\varepsilon \approx \varepsilon_F$ $\quad \varepsilon_{кин} \le \varepsilon_F \sim \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$

ε_F, т.е. $\varepsilon_{кин}$ возрастает с увеличением концентрации быстрее чем энергия кулоновского вз-вия

$$Z^{2/3} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll \varepsilon_F$$

$\left(\frac{N}{V}\right) \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2$ условие почти идеальности. Чем плотнее газ, тем ближе к идеальному

Для эл-нов пров-ти в металле условие плохо выполняется т.к. их там мало. Практическое значение имеет вклад в теплоёмкость. Ранее была Дебаевская теория (хаотичес. звук)

Вклад в теплоёмкость при $V=\mathrm{const}$: $\frac{3}{2}R$.

Экспериментально – на два порядка меньше, что можно понять из графика $f(\varepsilon)$. В узком интервале $\Delta\varepsilon \sim kT$ есть зав-ть от T. Размытие за счёт теплового движения.

$$C_e \sim \frac{3}{2} R \frac{kT}{\varepsilon_F}$$

Из условия нормировки (отсюда μ) + внутр. энергии:

$$N = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$$

$$U = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} \qquad (g=2)$$

Для $T \ll T_{выр}$ $(kT \ll \varepsilon_F)$

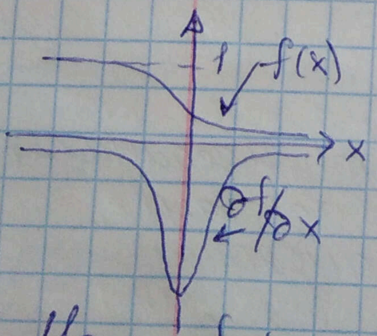
$M = \int_0^\infty \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon$ – преобразуем и вычислим приближённо

$$M = F(\infty)f(\infty) - F(0)f(0) - \int_0^\infty F(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon, \text{ где } F(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \varphi(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

$F(0)=0$, $f(\infty)=0$

$$M = -\int_0^\infty F(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon \quad \Bigg| \quad \frac{\varepsilon-\mu}{kT} = x \;\rightarrow\; M = -\int_{-\mu/kT}^{\infty} F(\mu + kTx)\frac{\partial f}{\partial x}\, dx$$

Условие сильного вырождения $kT \ll \mu$



Смещение Фермиевской функции

Производная отлична от нуля только при $|x| \ll 1$

Можно f разложить в ряд при малых x

$$M = -\int_{-\infty}^{+\infty}\left[F(\mu) + kTF'(\mu)x + \frac{1}{2}(kT)^2F''(\mu)x^2 + \dots\right]\frac{\partial f}{\partial x}\, dx$$

$$M = F(\mu)\left[f(-\infty) - f(\infty)\right] - kTF'(\mu)\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} x\frac{\partial f}{\partial x}\, dx}_{=0,\ \text{т.к. } \frac{\partial f}{\partial x} \text{ чётная}} -$$

$$-\frac{1}{2}(kT)^2 F''(\mu)\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x}dx + \ldots$$

Учтем, что $f(\infty)=0$, $f(-\infty)=1$, $\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{e^x}{(e^x+1)^2} = -\frac{e^{-x}}{(1+e^{-x})^2}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x}dx = 2\int_0^\infty x^2 \frac{\partial f}{\partial x}dx = -4\int_0^\infty x f(x)\,dx = -4\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x+1} = \frac{\pi^2}{3}$$

$$\mu = \int_0^\mu \varphi(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\Big|_{\varepsilon=\mu} + \ldots$$ Интересует $\varphi = \varepsilon^{1/2}$

$$\mu_{1/2} = \frac{2}{3}\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$$

Если $\varphi=\varepsilon^{3/2}$ (для внутр. энергии); $\mu_{3/2} = \frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$

Это приближенное выражение

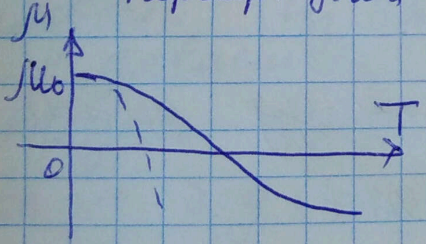
$$N = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}V\frac{2}{3}\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$$

При $T\to 0$ $\mu=\mu_0=\varepsilon_F$, при малом T: $\mu_0^{3/2}=\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$

$\mu\approx\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$ разложив в ряд и заменив $kT/\mu \to kT/\mu_0$

перевернутая парабола

При малых T совпала с теорет. графиком.



$$\frac{U}{N} = \frac{\mu_{3/2}}{\mu_{1/2}} = \frac{3}{5}\mu\,\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2}{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2} \approx$$

$\approx \frac{3}{5}\mu\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$ сохраняем слагаемые только первого порядка по $(kT/\mu)^2$

$$U\approx\frac{3}{5}N\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

Видно, что при $T\to 0$ внутр. энергия имеет смысл кинет. энергии. Тепловое дает только маленькую поправку

Это специфическое квантовое св-во фермионов

$$C_e = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{\mu_0}$$

вклад электронов в теплоемкость

Полная теплоемкость C = теплоемкость Дебая + теплоемкость $\bar{e}$ проводимости C_e.

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{kT}{\mu_0} \quad \text{— теплоёмкость}$$

μ_0 — хим. потенциал при темп-ре стремящейся к абсолютному нулю.

Раньше выч-ли дебаевскую теплоёмкость (хаотич. волны как квазичастицы в равновесии)

Полная теплоемкость = тепл. от ионов + тепл. от электронов проводимости

$$\underset{\text{вырождения}}{T_{выр}} \gg \underset{\text{дебая}}{T_D}$$

Обычная темп-ра находится между ними. Можем выч-ть два предельн. случая:

1) $T \gg T_D$ (но меньше $T_{выр}$ в обычных лаб. условиях)

Получаем з-н Дюлонга-Пти $C_V = 3Nk$

Если сравним для C_e проводимости, то $\frac{kT}{\mu_0} \ll 1$. В этом случае даёт основной вклад ионов крист. решетки, а вкладом пренебрежимо

2) $T \ll T_D$ Тогда получается Дебаевской теорией проводимости и будет

$$C_V \approx \underbrace{\frac{12}{5}\pi^4 Nk\left(\frac{T}{T_D}\right)^3}_{①\ \text{из Дебаевской теории}} + \underbrace{\frac{\pi^2}{2} Nk\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)}_{②\ \text{электроны проводимости}}$$

Она справедлива и для более низких тем-р и $T \to 0$, тогда ① убывает как T^3, а ② убывает как T и при $T \to 0$ преобладает ② слагаемое.

Видно, что $c_V \to 0$ при $T \to 0$ — это принцип Нернста

Мы это получили из внутр. энергии для $\bar{e}$ проводимости. Из неё можно получить энтропию и давление

Модель идеального газа для электронов проводимости — эту модель мы сейчас х-ем.

Ранее получали $\Omega = -\frac{2}{3}U$

$$\Omega = -\frac{2}{3}\left(\underbrace{2}_{\text{кратность спинового вырождения } \bar{e}}\frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\right) V M_{3/2} =$$

$$= -\frac{4}{15}\frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

Эту формулу мы написали для внутр. энергии, но это не полная формула

Когда х-ли C_V из внутр. энергии, то должны подставить зависимость μ.

Но здесь мы этого не делаем в Ω.

т.к. в термодинамике было $S = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}$

поэтому такая формула более удобная.

$$S = \frac{\pi^2}{3} k \left(\frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2 \hbar^3}\right) V \mu_0^{3/2} \frac{kT}{\mu_0}$$

Здесь вместо μ берём μ_0 (её первую поправку, остальные не нужны, т.к. они большего порядка малости)

Мы находим μ_0 и его подставляем сюда получаем:

$$S = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_0}$$

энтропия для электронов проводимости при низких тем-рах.

И видно, что при $T \to 0$ получаем $S \to 0$ => III принцип т/д-ки выполнен.

Посчитаем давление. Здесь диф-ровать по T не надо, поэтому μ можем записать с поправками (нужную зависимость)

$$\Omega = -\frac{2}{3} U = -\frac{2}{5} N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{5}\frac{N\mu_0}{V}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] =$$

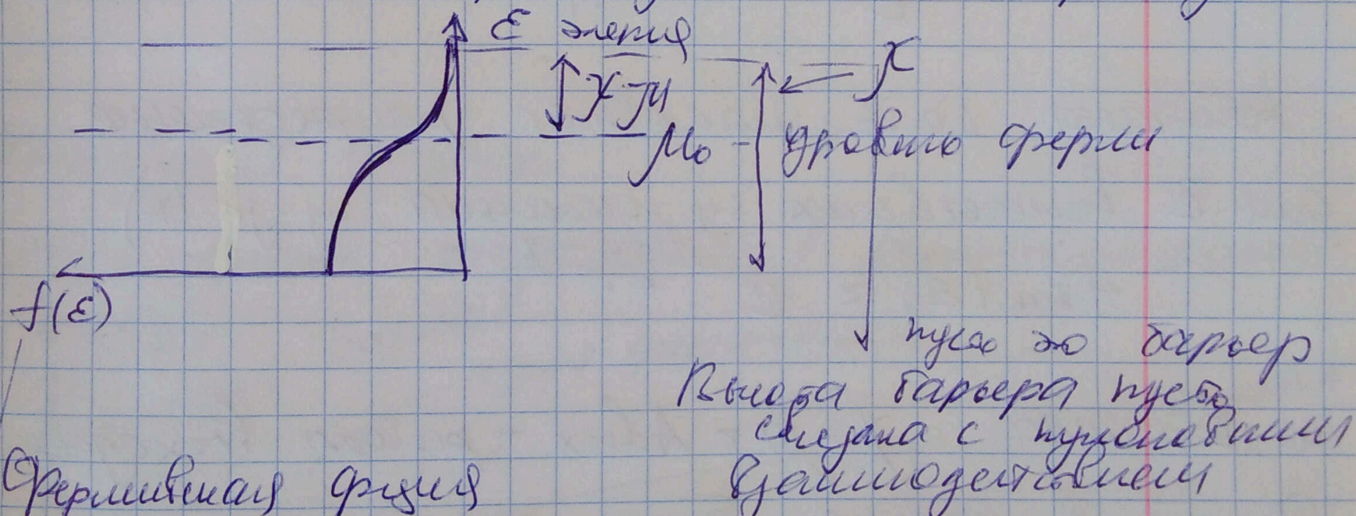
$$= p_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \quad (1)$$

где p_0 – предельное значение давления

при $T \to 0$ для электронов проводимости.
Видно, что тепловое движение даёт малую поправку к давлению из формулы (1).

Слабая термоэлектронная эмиссия.

Если нагреть вакуумный катод, в нём и $\bar{e}$ вылетают с катода, попадают на анод и получаем ток. Что происходит с $\bar{e}$-ми проводимости



При некоторой темп-ре при равновесии есть $\bar{e}$, в металле выше χ и они могут вылететь. $\bar{e}$ след. образом вылетают из металла и есть $\bar{e}$ в электр. облаке могут прийти в металл и в равновесии эти процессы равновероятны.
Условие рав-сия двух систем при $\mu_{мет} = \mu_{вак}$

Слабая терм. эмиссия т.к. $\chi - \mu \gg kT \; (*)$

Для $\bar{e}$ в металле потенц. энергия $= 0$, а $\bar{e}$, в преодолении потенц. барьер имеют потенц. энергию.

$\Rightarrow$ $\varepsilon_{\bar{e}} = \varepsilon + \chi$ – энергия $\bar{e}$ в вакууме (в вылетевши)

кин. эн   пот. эн.

Тогда Фермиевская функция в вакууме

$$f_{вак}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon + \chi - \mu)}{kT}} + 1}$$

Получаем больцмановское распределение для $\bar{e}$ вылетевших из металла из-за $(*)$

$$f_{вак}(\varepsilon) \approx e^{\frac{\mu - \varepsilon - \chi}{kT}}$$

и величина $\chi - \mu = A_{вых}$ – работа выхода

Для $\bar{e}$ в металле будет фермиевское распределение.

Можно найти плотность тока насыщения в вакуумном диоде в модели плоского катода и анода.

Сколько вылетает в ед. времени из металла можно, т.к. знаем распр-ние Ферми, а вот сколько $\bar{e}$ возвращ. в металл проще сильно, т.к. они ведут себя как одноатомный газ (и там р-ние Максвелла - Больцмана)

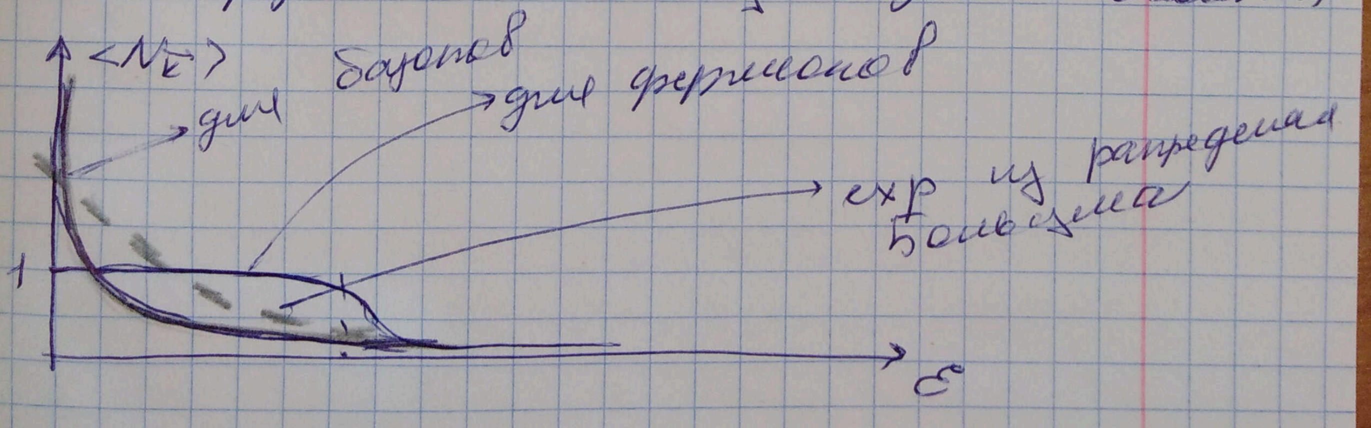
Концентрация определяется из условия $\mu_{вак} = \mu_{мет}$ Это при равновесии.

Выключаем напряжение и следим за током насыщения.

Теперь все электроны доходят до анода, но число выходящих $\bar{e}$ из металлов не изменится, так как потому барьер > напряжения на аноде

Качественный график

$\langle N_\varepsilon \rangle$ - среднее число частиц в одном состоянии



Для бозонов при $\varepsilon \to 0$ $\langle N_\varepsilon \rangle \to \infty$

При повышении энергии все ф-и графика сливаются $\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \gg 1$ и $\langle N_\varepsilon \rangle \ll 1$

24 декабря по статфизике будет сам. работа.