03.02.2005

Мікроскоп. наз-ть об'єкти співрозм. з атомними масштабами

Макроскоп наз. об'єкти, що скл. з вел. к-сті атомів і вел. розміри порівн. з ат.

Мат. статистика описує масові явища тобто вел. сукупн. даних як випадкових, так і

u_n — фіз величина : $u_0, u_1, u_2, \dots, u_m$

$$\frac{m_n}{N} \quad ; \quad P_n = \lim_{N\to\infty} \frac{m_n}{N} \qquad (1)$$

Виміри: а) багато об'єктів одночасно
б) один об. багато разів

Статист. ансамбль — сукуп. вел. к-сті не взаємодіючих між собою сист., кожна з яких в однак. умовах існ.

$\boxed{T}$ $\boxed{T}$ $\boxed{T}$ $\boxed{T}$ T — тотожні об'єкти однакові умови

$$\sum_n P_n = 1 \qquad (2)$$

$\hookrightarrow \vec{n} \equiv \{n_1 n_2 n_3 \dots\}$

$\vec{T}^{\alpha}_{\gamma\beta}$

$$P_{A\cup B} = P_A + P_B \qquad (3)$$

P_{AB}

$$P_{AB} = P_A \cdot P_B \qquad (4)$$

$$\langle u \rangle = \sim \bar{u} \sim \bar{\bar{u}}$$

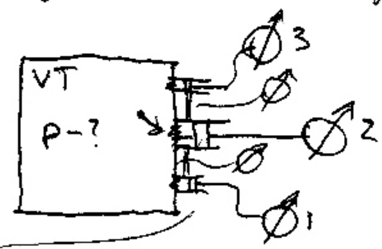
$$\langle u \rangle = \sum_n u_n P_n \qquad (5)$$

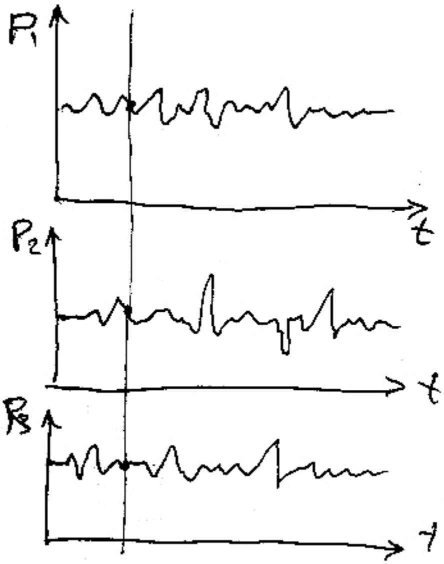
$$\langle f(u) \rangle = \sum_n f(u_n) P_n \qquad (6)$$

$u,\ v$

$$\langle f(u)\cdot\varphi(v) \rangle = \langle f(u) \rangle \langle \varphi(v) \rangle \qquad (7)$$

Взаємонезал. події

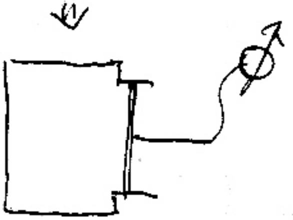




$\langle P \rangle = \text{const}$

Статист. усереднення

один біля одного
багато манометрів і
поряд їх поєднаєм
⇓

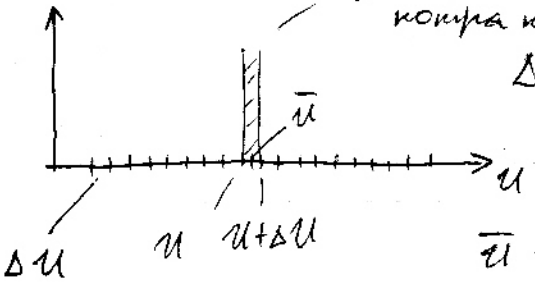


P_Σ

Цей манометр робить сам
усі усереднення

Дискретні величини
Неперервні величини

ймов того, що величина потрапить в цю ділянку



$$\Delta P = p(\bar{u})\cdot \Delta u \quad (8)$$

чим ширина діл тим більша ймов

$\bar{u} \to u$

Def. $p(u)$ — густ. ймовірності

$$\langle F(u) \rangle = \int F(u) P(u)\, du \quad (9)$$

В частк. випадку $F(u) = 1$, тоді нормування $\int P(u)\, du = 1$ (10)

$P(A, B)$ — дві події одразу

$P(A|B)$ — умовні події

$$P(A, B) = P(A|B) P(B) \quad (11)$$

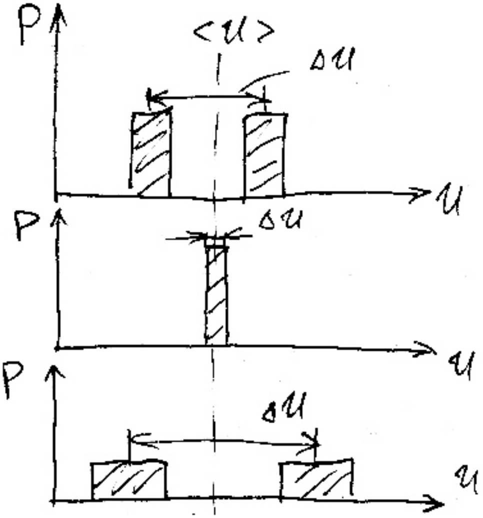
$$\sum_B P(A, B) = P(A) \quad (12)$$

Флуктуації і моменти вищих порядків

Виміри в системі
$$\left.\begin{matrix} u_0 & u_1 & u_2 & \dots & u_m \\ P_0 & P_1 & P_2 & \dots & P_m \end{matrix}\right\} (1)$$

Детальний опис системи

$\langle u \rangle$ Спрощений опис на мові середніх



розподіли ймов-й можна підібрати так що кривою буде однакове сер. значення

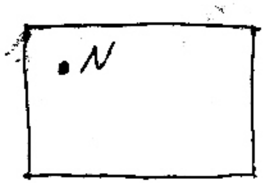
Def.: Сер. квадр. флуктуація

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{(u-\bar{u})^2} = \overline{u^2} - (\bar{u})^2 \qquad (2)$$

(3) $\boxed{\sqrt{\overline{(\Delta u)^2}} = \Delta u}$ — !!! не плутати з $\Delta u = u - \bar{u}$

Середньоквадратична дисперсія

(4) $\boxed{\dfrac{\Delta u}{\langle u \rangle} = \delta u}$ відносна дисперсія



N – практично незалежних частинок

Якась хар-ка (фіз. вел-а)

M – маг. момент (напр.)

$$M = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \qquad (5)$$

$$\overline{M} = \overline{\left(\sum_{i=1}^{N} \mu_i\right)} = \sum_{i=1}^{N} \overline{\mu_i} = N\mu_0 \qquad (6)$$

Сер. суми незалежних рівне суми середніх

$$\overline{\mu_i} = \mu_0$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^{N} \Delta\mu_i\right)^2} = \overline{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \Delta\mu_i \Delta\mu_j} =$$

$$\Delta M = M - \overline{M} = \sum_{i=1}^{N}(\mu_i - \mu_0) = \sum_{i=1}^{N}\Delta\mu_i \quad (7)$$

$$= \sum_i \sum_j \overline{\Delta\mu_i \Delta\mu_j} = \sum_{i=1}^{N}\overline{(\Delta\mu_i)^2} + \sum\sum_{i\neq j}\overline{\Delta\mu_i \Delta\mu_j} =$$

$$= \sum_i \overline{(\mu_i)^2} + \sum\sum_{i\neq j}\overline{\Delta\mu_i}\cdot\overline{\Delta\mu_j} = \left\{\overline{\Delta\mu_i} = \overline{(\mu_i-\mu_0)} =\right.$$

$$\left. = (\overline{\mu_i} - \mu_0) = 0\right\} = \sum_{i=1}^{N}\overline{(\mu_i)^2}$$

$$\boxed{\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^{N}\overline{(\mu_i)^2}} \quad (8)$$

$$\overline{(\Delta\mu_i)^2} = (\Delta\mu_0)^2$$ — однакові частинки (9)

$$\overline{(\Delta M)^2} = N\cdot(\Delta\mu_0)^2 \quad (10)$$

$$\delta M = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}}}{\langle M \rangle} = \frac{\sqrt{N}\cdot\Delta\mu_0}{N\mu_0} = \frac{1}{\sqrt{N}}\left(\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0}\right) \quad (11)$$

Сист., що скл. з N нез. сист., які хар-я дисперс. $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

09.02.2002

Моменти вищих порядків

$\overline{u}$, $\overline{\Delta u^2}$, $\overline{\Delta u^3}$, $\overline{u^n}$

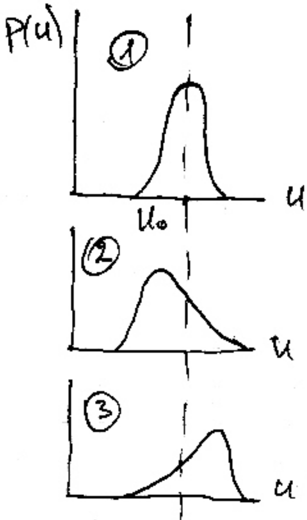
середнє; центр. мом 2-го порядку; центр. мом 3-го; момент n-го порядку

$$\overline{(\Delta u)^n} = \overline{(u-\overline{u})^n}$$ — центр. мом n-го пор.

$$\overline{\Delta u^3} = \int_{-\infty}^{+\infty} (u-\overline{u})^3 p(u)\,du =$$

$$x = u-\overline{u}, \quad u = x+\overline{u}, \quad p(x+\overline{u}) = p_1(-x) \Big] \; (2$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 p_1(x)\,dx \qquad (1)$$



$p(u) = p(-u)$ - безмездя

$$p_1(u) = p_1(-u)$$

$$p(x+\overline{u}) = p_1(x)$$

$$p_1(x) = p_1(-x) \qquad (3)$$

Аналіз інтегр. для ① розподілу (абс. симетр

x^3 - непарна, $p_1(x)$ - парна, то інт. $=0$

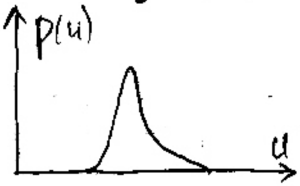
Для ② $\overline{\Delta u^3} < 0$

Для ③ $\overline{\Delta u^3} > 0$

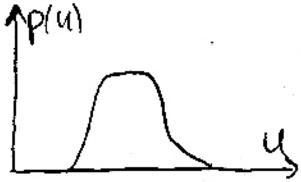
Центр. мом. 3-го пор. хар-є асиметрію

Замість $\overline{\Delta u^4}$ $\rightarrow$ $\frac{\overline{\Delta u^4}}{[\overline{\Delta u^2}]^2}$ — коеф. ексцеса

$$Q = \frac{\overline{\Delta u^4}}{[\overline{\Delta u^2}]} \qquad (5)$$



Q — ступінь сплющеності верхівки (плоска)

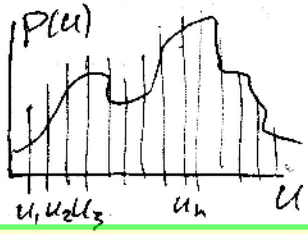


Пр. $p(u) = C_0 \exp[-au^2(1+bu^2)]$

$b \uparrow \rightarrow Q \downarrow$, і навпаки

Дет. хар. сист.

$$\begin{cases} p_1, p_2, \dots \\ u_1, u_2, \dots \end{cases}$$



Теор. еквівалентності: розп. $p(u)$ екв. наявності таких величин:

1. $\overline{u^n}$, $n = 1, 2, \dots, \infty$ або
2. $\overline{\Delta u^n}$, $n = 1, 2, \dots, \infty$

$$\overline{\Delta u^n} = f(\overline{u^n}, \overline{u^{n-1}}, \dots)$$

Перевірка

$$\bar{f} \equiv \overline{f(u)} = \int f(u) \cdot p(u)\, du$$

$$f(u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}}{n!} u^n \quad (7)$$

$$\bar{f}(u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}}{n!} \left\{ \int_{-}^{+} u^n \cdot p(n)\, du \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}}{n!} M_n \, ($$

M_n – мом. n-го пор. $\quad M_n \equiv \overline{u^n}$

Отже $\bar{f}(u)$ виражається через моменти а моменти виражаються через центр. мом.

$$M_n = \int_{-}^{+} u^n p(u)\, du \qquad n \to \infty$$

Теорія справедлива для ф-й що спадають швидше ніж $\forall$ степенева ф-я u^n

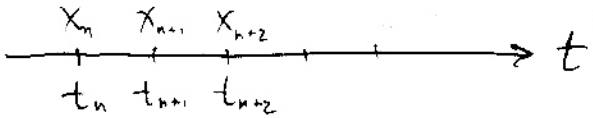
---

Ергодичні та неергодичні процеси

$X = f(t)$ процес

детермінований – однозначна залежність

випадковий – нема однозначної залежності від часу



Випадкова послідовність

Для хар-ки вип. процесу вводиться густ. ім.

$p(u;t)$ $\qquad \int p(u;t)\,du = 1 \quad (1)$

повинна нормуватись

$$\langle u(t)\rangle = \int u\, p(u,t)\,du \quad (2)$$

При $t_n \to x_n$, то яка ім. в $t_{n+1} \to x_{n+1}$?

$p(u_1,u_2;t_1,t_2)$ ← густ. ім. того, що якщо в $t_1 \to u_1$, то в $t_2 \to u_2$

$$\int p(u_1,u_2;t_1,t_2)\,du_1 = p(u_2;t_2) \quad (3)$$

Взаємозалежність між різн. процесами в один мом. часу, або між одним проц. у різні мом. → кореляція

Корелятор $\langle u_1(t_1)\,u(t_2)\rangle = \iint u_1u_2\, p(u_1,u_2;t_1,t_2)\,du_1du_2 \quad (4)$

$t_1 = t_2$ – кор. → великий

$\langle u(t_1)u(t_2\to\infty)\rangle = 0$ нема кореляції

$\langle u(t_1)u(t_2)\ldots u(t_N)\rangle$ — корелятори більш високих порядків

На практиці кореляторы не вище 4-го порядку (4-й ще вимочається)

$p(u_1 u_2 \ldots u_n; t_1 t_2 \ldots t_n) \Leftrightarrow$

Марківські процеси у яких нульова пам'ять (те що відб. в перш. момент не повязано з попер. процесом)

$\Leftrightarrow p(u_1; t_1)\, p(u_2; t_2) \ldots p(u_n, t_n)$ (5)

$u(t) = const$ — стаціонарність

$p(u_1 u_2 \ldots u_n;\ t_1+\tau, t_2+\tau, \ldots, t_n+\tau) =$

$= p(u_1 u_2 \ldots u_n; t_1 t_2 \ldots t_n)$ (6) τ — будь-яке

$\rightarrow$ стац процес у вузькому розумін

$\underline{n=1}$ $p(u_1; \underline{t_1+\tau}) = p(u_1; \underline{t_1})$ (7)

$\underline{n=2}$ $p(u_1 u_2, t_1+\tau, t_2+\tau) = p(u_1 u_2; 0, \Delta t)$

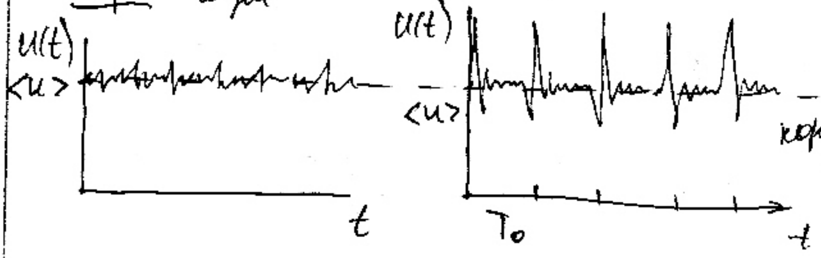
$\tau = -t_1$ $\Delta t = t_2 - t_1$

вибираємо самі

$\langle u_1(t_1)\, u_2(t_2) \rangle = f(t_2 - t_1)$ (8)

Корелятор 2-го пор залежить тільки від різниці часів

$\underline{\text{Пр.}}$ шуми

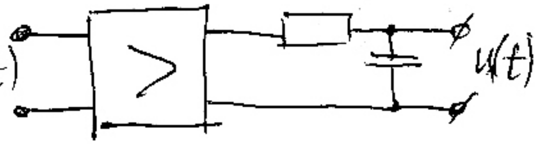


корел. 2-го пор. $\neq 0$

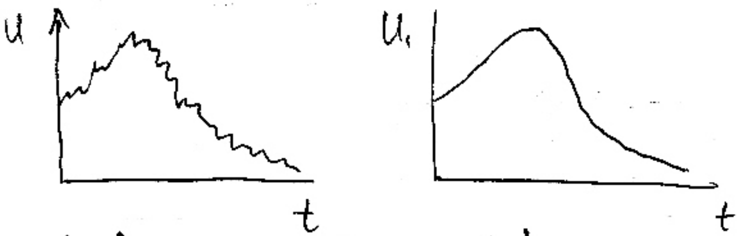
$$\frac{1}{T}\int_0^T x(t)\,dt = \overline{x} \quad (9)$$ усередн. по часу

$$\sum_n x_n p_n = \langle x \rangle \quad (10)$$ усер. по ансамблю

$$\overline{\overline{x(t)}} = \int_{-\infty}^{t} F'(t-t')\,x(t')\,dt' \quad (11)$$



$T_0 = RC$



(9) частк. вип. (11)

$\overline{x} = \langle x \rangle$ (12) ергодичність

$F'(t-t')$ – ф-я відгуку – ядро

(9) – неправильне фізично ; (11) правильне

$\overline{x}$ – ідеал. ; $\overline{\overline{x(t)}}$ – фізично

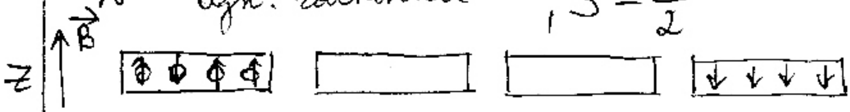
15.02.2005

Статистичні розподіли

Біноміальний розподіл

ідеальний газ

N – одн. частинки , $S = \frac{1}{2}$



Ансамбль — усі частинки в однакових умовах

Знайти ймов. орієнтації частинки вздовж поля

$\boxed{p}$ $\quad$ $\boxed{q = 1 - p}$ $\qquad p + q = 1 \quad (1)$

$\uparrow \qquad \downarrow$

$\underline{n} \qquad \underline{n'}$ частинок $\qquad n + n' = N \quad (2)$

$$\boxed{P_N(n) = C_N(n)\, p^n q^{n'}} \quad (4)$$

ймов того, що з N частинок n має визначену орієнтац

(3) $\quad w = p^n q^{n'}$ — ймов конфігурації

$\underset{\uparrow}{\boxed{1, 2, 3, \ldots, n}} \qquad \underset{\downarrow}{\boxed{n+1, \ldots, N}}$

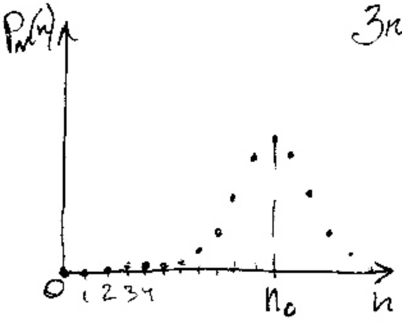
M_z

$$\boxed{P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}} \quad (5)$$

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (6)$$

$$\sum_{n=0}^{N} P_N(n) = 1 \quad (7)$$ нормування

Знайдемо положення max



10^{100} – один гугол

$$\frac{N-n}{(N-n-1)!\,(N-n)}$$

$N=40 \quad p=0{,}1; \dots; 0{,}4$

$N \gg 1 \;;\; n \gg 1 \;;\; n \ll N \qquad (*)$

$$\frac{P_N(n+1)-P_N(n)}{\underset{1=}{\Delta n}} = \frac{\cancel{N!}\;(N-n)}{\cancel{n!}(n+1)\cancel{(N-n)!}\,\cancel{(N-n-1)}}\cancel{p^n}\,p\,\cancel{q^{N-n}}\frac{1}{q} -$$

$$-\frac{\cancel{N!}}{\cancel{n!(N-n)!}}\cancel{p^n}\cancel{q^{N-n}} \simeq 0 \qquad (8)$$

$$q = 1-p$$

$$\boxed{n_0 \cong Np} \qquad (9)$$

Формула Стірлінга $\boxed{m! \cong \sqrt{2\pi m}\cdot m^m e^{-m}}$ (10)

$$\boxed{P_N(n) \simeq P_0 \exp\left[-\frac{(n-n_0)^2}{2Npq}\right]} \qquad (11)$$

Гаусів розподіл, коли $(*)$

$p \ll 1 \quad , \quad n \ll N \quad (12)$

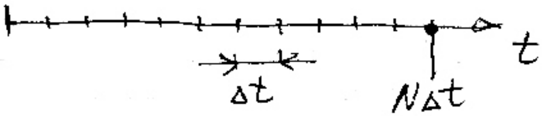
$$\frac{N!}{(N-n)!} = \frac{\cancel{1\cdot 2\cdot 3\ldots(N-n)}(N-n+1)\ldots N}{\cancel{1\cdot 2\cdot 3\ldots(N-n)}} \cong N^n \quad (13)$$

$(1-p)^{N-n}$ – нехтуємо

$$\lim_{x\to 0}(1+x)^{\frac{1}{x}} = e \qquad (14)$$

$$(1-p)^N \simeq e^{-Np} \qquad (15)$$

$$P_N(n) = \frac{(N\cdot p)^n}{n!}\,e^{-Np} \qquad (16)$$



$$N\cdot p = \lambda\cdot t \qquad (17)$$

$$\boxed{P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!}\,e^{-\lambda t}} \quad \text{Розподіл Пуассона} \qquad (18)$$

$$\langle n(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n\cdot P_n(t) = \lambda t \qquad (19)$$

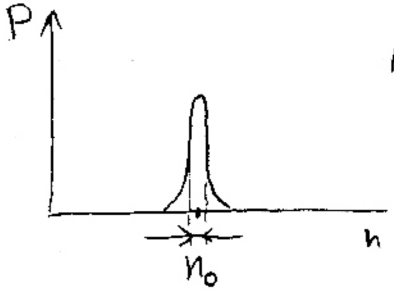
λ – сер. к-сть подій за одиницю часу

Повернемось до Гаус. розп.

$$\langle \Delta n^2\rangle = 2Npq \qquad (20)$$

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta n^2\rangle}}{\langle n_0\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \qquad (21)$$

МКТ : $N \sim 10^{18} \div 10^{22}$



Всі наші виміри можуть характеризуватися просто середнім значенням дисперсія мала

Основний постулат статфізики

Ψ_m

рівноважні стани — майже стаціонарні

$m = \{m_1 m_2 \dots m_N\}$ — набір квант. чисел

Водень $\{n, l, l_z, S_z\}$

Min к-сть кв. чисел, що max детально описує дану систему називається повним набором.

<u>Def</u> Мікростан системи задається хвильовою ф-єю або повним набором квантових чисел

<u>Def</u> Макропараметром наз-я хар.-ка системи, яка може бути одержана за доп. вимірів, масштаб яких набагато перевищує значення відповідних атомних параметрів

Повним набором макропараметрів називається min набір ~~max~~ таких величин що будь-які виміри інших величин можуть бути заздалегідь визначені (в умовах даної задачі) Пр. TPV (ідеал. газ)

Def Зовн. пар-и називається макро-
скопічна хар-ка ~~що~~ впливу зовн.
об'єктів на стан частинок в системі,
що розглядається.

Одному і тому ж макростану можуть
відповідати різні мікростани.

Def. Доступними станом наз. ті мікро-
стани системи, в яких вона мо-
перебувати без порушення заданих умов ізо-

Def. Статистичний ансамбль — це
сукупність вел. к-сті невзаємоді-
ючих систем, кожна з яких знаходиться
в ~~доступно~~ одному з доступних мікростанів

Повернемось до спінів

n	n'	конфігурація	ступінь виродження	M_z	$P_N(n)$
4	0	↑↑↑↑	1	$4\mu_0$	p^4
3	1	↑↑↑↓ ↓ ↓ ↓	4	$2\mu_0$	$p^3(1-p)\cdot 4$
2	2	↑↑↓↓ ↓↓ ↓↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	6	0	$p^2(1-p)^2\cdot 6$
1	3		4	$-2\mu_0$	$4p(1-p)^3$
0	4	↓↓↓↓	1	$-4\mu_0$	$(1-p)^4$

Кожна строчка — 1 мікростан

Макростан — спільне M_z

Остання колонка — імов. макроскоп. конфігурації

Взяти один макростан, що містить багато мікростанів. Імов. кожного мікростану однакові

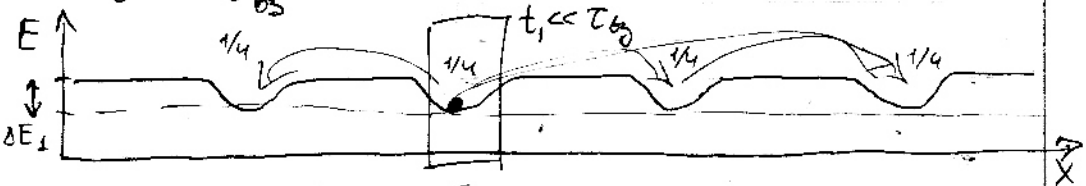
Якщо ізольована система знаходиться в рівновазі, то її можна виявити з рівною ймовірністю в будь-якому з дост. станів

Основний постулат статфізики

22.02.05.

Мікроканонічний розподіл Гіббса

$t \gg \tau_{вз}$

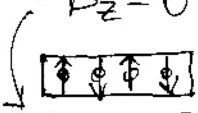


ΔE_1 — не дуже глибока яма

Якщо $t \gg \tau_{вз}$ то частинка не обов'язково буде в одній ямі, вона буде перескакувати і через довгий час вона буде розмазана по усьому простору ⇑

Принцип фізичної демократії

$\vec{B}_z = 0$ — нема поля   Усі мікростани мають однакову енергію



$M_z = 0$?

$$P(M_z = +4m_0) = \frac{1}{16}$$

$$P(M_z = 0) = \frac{6}{16}$$

M_m — фіз величина
— індекс стану (макро)

(1) $\boxed{P(E^*, m) = C_s \Omega^*(E^*, m)}$ мікроканонічний розподіл Гіббса

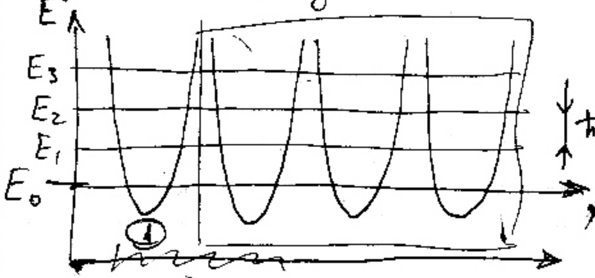
Ω^* — ступінь виродження

консервативна система, енергія не змін $E^* = cons$

ρ — густ. ймовірності

(2) $\rho(E, m) = C^*(E, m)\,\delta(E^* - E)$

Мікроканонічний розподіл Гіббса для систем, що повільно змінюють свою енергію



(3) $E_n = \hbar\omega\cancel{(n+\frac{1}{2})} \Rightarrow \hbar\omega n_i = E_i(n_i)$

зміщення

(4) $E^* = \sum_{i=1}^{4} E_i(n_i) = const_1$

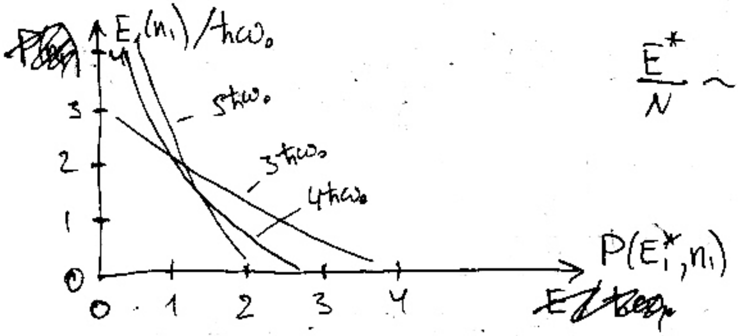
(5) $\sum_i n_i = const_2$ — сума кв. чисел

(6) $E^* = 4\hbar\omega_0$, $\sum_i n_i = 4$ — чотири осцилятора

Може бути багато осциляторів (мільйони)
Тоді ми випадково беремо одного

конфігурації

n_1	$(n_2\ n_3\ n_4)$	$\Omega^*(E^*, n_1)$	$P(E^*, n_1)$
4	(0 0 0)	1	1/35
3	(1 0 0) ~~(0 1 0)~~ ~~(0 0 1)~~ не писали означає усі можливі перестановки	3	3/35
2	(2 0 0) (1 1 0)	6	6/35
1	(3 0 0) (2 1 0) (1 1 1)	10	10/35
0	(4 0 0) (3 1 0) (2 2 0) (1 1 2)	15	15/35
Σ		35	



$$\frac{E^*}{N} \sim T$$

$$E^* = 3\hbar\omega_0$$

$$E^* = 5\hbar\omega_0$$

с/р

Модель багатьох однакових осциляторів

$N \gg 1$ – однакових осциляторів

$$E^* = M\cdot\hbar\omega_0 \quad , M \gg 1$$

(7) $$E^* = \sum_{i=1}^{N} E_i(n_i) = \text{const},$$

(8) $$\sum_{i}^{N} n_i = M$$

(10) $$P(E^*, n_1) = C_0\frac{(M-n_1+N-2)!}{(M-n_1)!(N-2)!}$$

~~(9)~~ $\boxed{N-1}$ $E' = (M-n_1)\hbar\omega_0$

термостат

(9) $$\sum_{i=2}^{N} n_i = (M-n_1)$$

(11) $$P(E^*, n_1 > M) = 0$$

(12) $$M \sum_{n_1=0}^{\infty} P(E^*, n_1) = 1$$ ~~(12)~~ – нормування, щоб знайти C_0

(13) $$\left.\begin{matrix} N \gg 1, & M \gg 1 \\ n_1 \ll N, & n_1 \ll M \end{matrix}\right\}$$

(14) $$\ln P(n_1) = \ln C_0 + \ln(M-n_1+N-2)! - \ln(M-n_1)! - \ln(N-2)!$$

(15) $$\ln P(n_1) = \ln P(0) + \boxed{\frac{\partial \ln P(n_1)}{\partial n_1}}\cdot n_1 + \ldots$$

(16) $$\ln m! \simeq m(\ln m - 1) \qquad (m \gg 1)$$

$$\frac{d\ln m!}{dm} \approx \ln m \qquad (m \gg 1)$$

$$\frac{d}{dn_1}\ln P(n_1) = \cancel{\ln C_0} + \frac{d}{dm_1}\overbrace{(M-n_1+N-2)}^{m_1}\cdot\frac{dm_1}{dn_1}$$

$$- \frac{d}{dm_2}\ln\overbrace{(M-n_1)}^{m_2}$$, Усе витерли і маємо

$$\frac{d}{dn_1}\ln P(n_1) = -\ln(M-n_1+N-2) + \ln(M-n_1) \qquad (17)$$

$$\frac{d^2\ln P(n_1)}{dn_1} = \frac{1}{M-\cancel{n_1}+N-\cancel{2}} - \frac{1}{M-\cancel{n_1}} \qquad (18)$$

$$\frac{d\ln P(n_1)}{dn_1} = -\ln\left(\frac{M+N}{M}\right) = -\ln\left(1+\frac{N}{M}\right) = -a_1 \qquad (19)$$

$$\ln P(n_1) = \ln P(0) - a_1 n_1 \quad ; \quad a_1 = \ln\left(1+\frac{N}{M}\right) > 0 \qquad (20)$$

$$P(n_1) = C_0 e^{-a_1 n_1} \qquad (21)$$

$$a_1 \sim \frac{1}{T}$$

1) $N \ll M$ – усі осцилятори сильно збуджені, $a_1 \approx \frac{N}{M} \sim \frac{1}{T}$ (22)

$$T \sim \frac{M}{N} \sim \frac{E^*}{N} \quad ; \quad \ln(1+x) \approx x, \quad |x| \ll 1$$

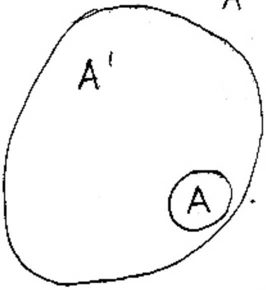
2) $N \gg M$ – енергетично бідна система

$$a_1 \approx \ln\left(\frac{N}{M}\right), \quad T \sim \frac{1}{\ln\left(\frac{N}{M}\right)} \qquad (23)$$

25.02.2005

Канонічний розподіл Гіббса

A^* — велика консервативна система



$$\left.\begin{array}{l} A + A' = A^* \\ \text{(}A'\text{ — термостат)} \\ N + N' = N^*, \quad N \ll N', N^* \end{array}\right\} \quad (1)$$

A і A' можуть обмінюватись тепл[ом] але частинками — ні : тепловий контакт

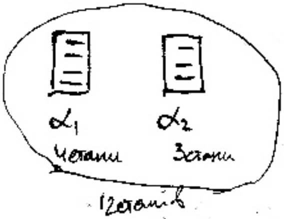
$$E + E' = E^* \quad (2)$$

$$\Delta E_{вз} \ll E \ll E', E^* \quad (3)$$

$$P(E^*, m) = C_0 \Omega^*(E^*, m)$$

$$m = E, \quad P(E^*, E) = C_0 \Omega^*(E^*, E)$$

$$P(E) = C_0 \Omega^*(\underbrace{E^*}_{const}, E) = C_0 \Omega'(E^* - E) \cdot \Omega(E) \quad (4)$$

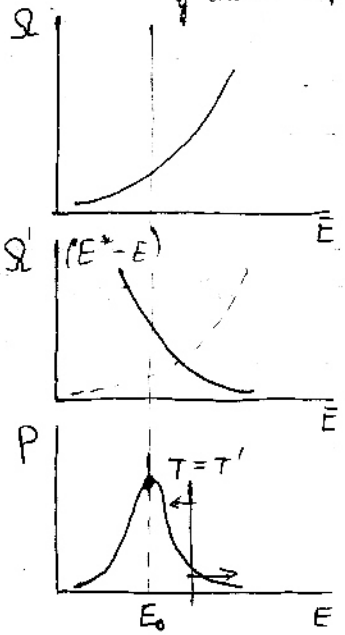


Ω — ступінь виродження системи

$$\frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad \underbrace{\frac{dE'}{dE}}_{-1} \boxed{\frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'}} \cancel{\Omega(E)} + \cancel{\Omega'(E')} \boxed{\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E}} = 0 \quad (5$$

$$\Omega \Omega' \qquad\qquad \Omega' \Omega$$

у атомі водню $\Omega \sim E^2$



$$\frac{\partial}{\partial E'}\ln\Omega'(E') = \frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E) \qquad (6)$$

$$\boxed{S = k_0 \cdot \ln\Omega}$$

Позначення

(S – ентропія)

$$S' = k_0 \ln\Omega' \; ; \; S^* = k_0 \ln\Omega^* \qquad (7)$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{E_0} = \left.\frac{\partial S'}{\partial E'}\right|_{E^*-E_0} \qquad (8)$$

Звідси доведем $\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}}$ (9)

$$T = T'\Big|_{E=E_0} \qquad (10)$$

Темп. системи рівна темп. термостата лише в одній точці $E = E_0$

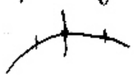
$$k_0 \ln P(E) = k\ln C_0 + k\ln\Omega^* = \ln C_0 k_0 + k\ln\Omega' + k_0\ln\Omega$$

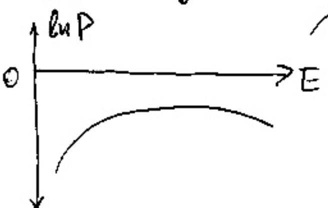
$$S^* = S' + S \qquad (11)$$

Система буде весь час прямувати до максимальної ентропії

$$\Omega'(E^*-E) = \Omega'_0 + \left.\frac{\partial\Omega'}{\partial E}\right|_0 (E-E_0) + \cancel{\ldots}$$

розклад справедливий дуже сильно біля максимума





Розкладаємо в ряд Тейлора не виродження, а ентропію

(12) $$S'(E^*-E)=S'(E^*-E_0)+\left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)\Big|_0 (E-E_0)+\cancel{\ldots}$$

$$S'(E^*-E)=S'(E^*-E_0)-\frac{1}{T}(E-E_0)$$

$$\Omega'=e^{\frac{S'}{k_0}},\quad \Omega'(E^*-E)\cong \exp\left[\frac{S'(E^*-E)}{k_0}-\frac{E}{k_0T}+\frac{E_0}{k_0T}\right] \quad (13)$$

$$P(E)=C_0\, e^{\frac{S'(E^*-E)}{k_0}}\cdot e^{-\frac{E}{k_0T}}\, e^{\frac{E_0}{k_0T}}\,\Omega(E)$$

термостат

const – енергія мах. стану

$$\boxed{p(E)=Ce^{-\frac{E}{k_0T}}\Omega(E)} \quad (14)$$

Канонічний розподіл Гіббса

Кідс 1901р

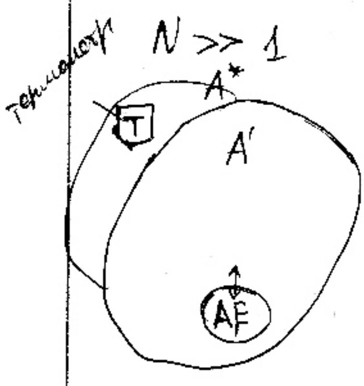
Нормування дасть C

$$P_n=Ce^{-\frac{E_n}{k_0T}}\Omega_n \quad (15)$$

Застосовна для квант. механіки

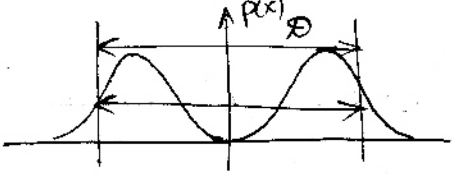
14.15. Дискретизація $\sum_n P_n=1$

$N \gg 1$, E^*/N^*



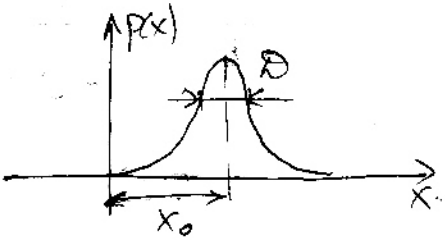
Великий канонічний розподіл Гіббса

$$P(x) = C_1 x^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}}$$

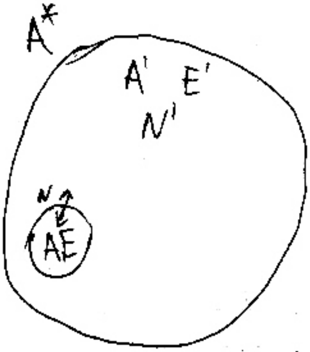


$$\bar{x} = 0$$

$$P(x) \sim e^{-\frac{(x-x_0)^2}{a_2^2}}$$



01.03.2005



$$\left.\begin{aligned} E^* &= const_1 = E + E' \\ N^* &= N + N' = const_2 \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$\cancel{P(E)}$

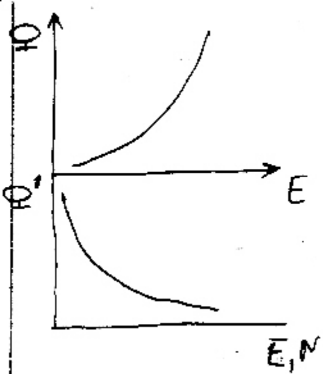
Дифузійний контакт

$P(E; N)$ — ?

$$P(E^*, m) = \frac{\Omega^*(E^*, m)}{\Omega_S^*}; \quad m = \{E, N\}$$

$$P(E,N) = \frac{\Omega^*(E^*, N^*; E, N)}{\Omega_S^*} \quad (2)$$

$$\Omega^*(E^*, N^*, E, N) = \Omega(E,N) \cdot \Omega'(E^* - E, N^* - N) \quad (3)$$



$$\frac{\partial \varphi^*}{\partial E} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \Omega^*}{\partial N} = 0$$

Розв'язок $\{E_0, N_0\}$ (4)

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial \Omega(E,N)}{\partial E}\,\Omega'(E^*-E, N^*-N) + \Omega(E,N)\,\frac{\partial \Omega'(E^*-E, N^*-N)}{\partial E} = 0\\
&\frac{\partial \Omega(E,N)}{\partial N}\,\Omega'(E',N') + \Omega(E,N)\cdot\frac{\partial \Omega'(E',N')}{\partial N'}\cdot\cancel{\frac{\partial N'}{\partial N}} = 0
\end{aligned}\right\}$$

$$S = k_0 \ln \Omega \ , \quad S' = k_0 \ln \Omega' \qquad (6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \ ; \quad \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S'}{\partial N'} \qquad (7)$$

$$\{E_0, N_0\}$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \ , \quad \frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'}$$

$$(8)\quad T = T' \ ; \quad \boxed{\mu(E,N) = -T\,\frac{\partial S}{\partial N}} \qquad (9)$$

Хім. потенціал

$$\mu'(E',N') = -\,T'\,\frac{\partial S'}{\partial N'} \ ; \quad \boxed{\mu = \mu'} \qquad 10$$

$$\mu(E,N) = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N} \qquad (11)$$

Два стани $S(E+\Delta E, N+\Delta N)$ і $S(E,N)$

$$S(E+\Delta E, N+\Delta N) \cong S(E,N) + \frac{\partial S}{\partial E}\cdot\Delta E + \frac{\partial S}{\partial N}\cdot\Delta N \qquad (12)$$

$$S(E+\Delta E, N+\Delta N) - S(E,N) = \frac{\partial S}{\partial E}\cdot\Delta E + \frac{\partial S}{\partial N}\Delta N$$

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} - \frac{\mu}{T}\Delta N$$

$$\Delta S = 0 \quad ; \quad \Delta E - \mu\Delta N = 0 \quad ;$$

$$\mu = \left.\frac{\Delta E}{\Delta N}\right|_{S=const} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S \qquad (13)$$

$$-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_E = -1 \quad (14)$$

$$\partial N \to 1$$

$$P(N,E) = \frac{\Omega(E,N)\cdot\Omega'(E^* - E, N^* - N)}{\Omega^*}$$

$$k_0 \ln\Omega' = S' \quad ; \quad S'(E^* - E, N^* - N) = S'(E^* - E_0, N^* - N) +$$

$$+ \frac{\partial S'}{\partial E}(E - E_0) + \frac{\partial S'}{\partial N}(N - N_0) + \ldots$$

$$S'(E^* - E, N^* - N) - \frac{E - E_0}{T} + \frac{\mu(N - N_0)}{T}$$

$$\Omega' = \exp\left(\frac{S'}{k_0}\right) \quad ;$$

$$P(E,N) = \frac{1}{\Omega^*}\exp\left[\frac{S'(E^* - E_0, N^* - N_0)}{k_0} - \frac{E - E_0}{k_0 T} + \right.$$

$$\left. + \frac{\mu(N - N_0)}{k_0 T}\right]\Omega(E,N)$$

(17) $$P(E,N) = C\exp\left[\frac{\mu N - E}{kT}\right]\cdot\Omega(E,N)$$

(18) $$\sum_E \sum_N P(E,N) = 1$$

(18) $$P_n = C\exp\left[\frac{\mu N_n - E_n}{k_0 T}\right]\Omega_n$$

Розподіл Гаусса

$$N = const$$

$$S^* = k_0 \ln \Omega^*$$

$$S^* = k_0 \ln[\Omega(E)\,\Omega'(E^* - E)]$$

$$S^*(E) = S^*(E_0) + \left(k_0 \frac{\frac{\partial\Omega(E)}{\partial E}\Omega' - \Omega(E)\frac{\partial\Omega'}{\partial E'}}{\Omega(E)\cdot\Omega'(E^* - E}\right)(E - E_0) =$$

$$= S^*(E_0) + \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)}_{=0}(E - E_0)$$

$$P(E) = C\cdot\exp[-\gamma(E - E_0)^2]$$

09.03.05

Розподіл Фермі

Кв. мех. m_1 — фікс. стан, в якому $n=0$ або частинка

— властивості симетрії.

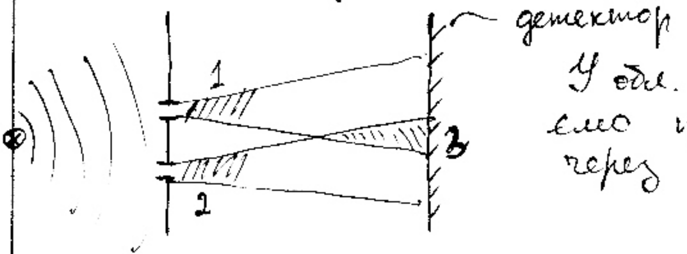
інша симетрія: в стані m_2 частинок $n=1,2,3,\dots$

Перший стан: спін $S_{m_1} = (2p+1)\frac{\hbar}{2}$ ферміони

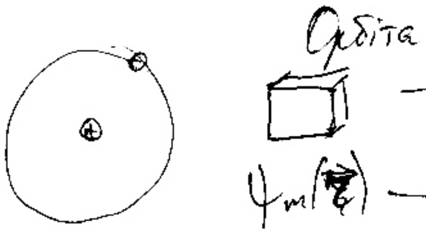
Другий стан: $S_{m_2} = p\cdot\hbar$, бозони

Квант. числа

$m = \{m_\alpha, m_\beta, \dots\}$ — повний набір кв. чисел



У обл. 3 ми не знаємо пройшла частинка через 1 чи через 2



$\psi_m(\vec{r})$ — орбіталь

Слово орбіталь еквівалентне хв. ф-ї, якщо в нас одна і тільки одна частинка

Орбіталі $\vec{k}$

$\vec{k}$ — орбіталь — лише одна частинк

k — багаточастинковий стан

$$k = \{\tilde{k}, n_{\tilde{k}}\} \qquad \Omega(k) = 1 \quad (1')$$

$$\Omega(\tilde{k}) \equiv \Omega(k, n_{\tilde{k}} = 1) = 1 \qquad (1)$$

↑ Ознака того, що $\tilde{k}$ відноситься до повного набору квант. чисел — виродження нема

$$\rho(k) = C_0 \exp\left[\frac{\mu \cdot n_{\tilde{k}} - E_k}{k_0 T}\right] \qquad (2)$$

$$n_{\tilde{k}} = n_k \equiv n_{\{\tilde{k}; n_{\tilde{k}}\}} \qquad C_0 = \frac{1}{Z(\mu, T)}$$

$$\boxed{Z(\mu, T) = \sum_{k} \exp\left[\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right] \quad (3)}$$

велика статистична сума

ВСС

Постановка задачі:

знайти сер. к-сть частинок в стані k

$$\langle N \rangle = \sum_k n_k \rho(k) \quad (4).$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k n_k \exp[\alpha n_k - \beta E_k]$$

$$\alpha = \frac{\mu}{k_0 T}, \quad \beta = \frac{1}{k_0 T}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k \frac{\partial}{\partial \alpha} \exp[\alpha \cdot n_k - \beta E_k] =$$

$$= \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \Big(\underbrace{\sum_k \exp[\alpha \cdot n_k - \beta \cdot E_k]}_{\text{ВСС}} \Big) = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \alpha} Z \Big|_{\beta = const} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z$$

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z \Big|_{T = const} \quad (5) \quad ; \quad \boxed{\langle N \rangle = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_T} \quad (6)$$

Знайдемо середню енергію

$$\langle E\rangle = \sum_k E_k\, p(k) = \frac{1}{Z}\sum_k E_k \exp\left[\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right] \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}}\right] = \frac{E_k - \mu n_k}{k_0 T^2}\, e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}} = \square \quad (8)$$

$$E_k e^{\square} = \mu n_k e^{\square} + k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} e^{\square} \quad (9)$$

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z}\sum_k k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} e^{\square} + \frac{1}{Z}\sum_k \mu n_k e^{\square} =$$

$$= \frac{k_0 T^2}{Z}\frac{\partial}{\partial T} Z + \mu \langle N\rangle$$

$$\boxed{\langle E\rangle = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln Z + \mu\langle N\rangle} \quad (10)$$

фіксоване N

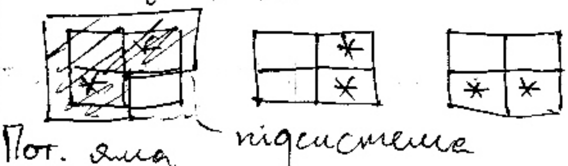
μ — зміна енергії системи, коли к-сть частинок змінюється на одиницю

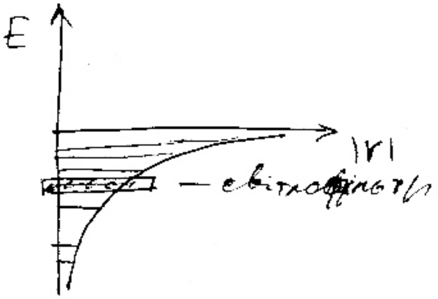
$$\langle E\rangle = k_0 T\left(T\frac{\partial}{\partial T} + \mu\frac{\partial}{\partial \mu}\right)\ln Z \quad (11)$$

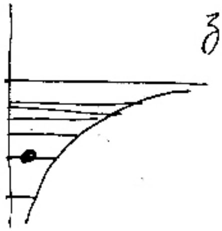
μ — зміна сер. енергії системи при зміні к-сті частинок на одиницю при додатковій умові — при сталій ентропії

Розподіл Фермі-Дірака

$$k = \{\tilde{k}, n_k\}$$







зафіксована $\boxed{\tilde k}$

$$Z_{\tilde k}(\mu,T)=\sum_{\substack{\tilde k\,const,\\ n_{\tilde k}}} \exp\left[\frac{\mu\cdot n_{\tilde k}-E_{\tilde k}(n_{\tilde k})}{k_0 T}\right] \quad (1')$$

$$P(k)=C_0\cdot\exp\left[\frac{\mu\cdot n_k-E_k}{k_0 T}\right] \quad (2)$$

$$\frac{\frac{\partial}{\partial\mu}e^{\square}}{1+e^{\square}}$$

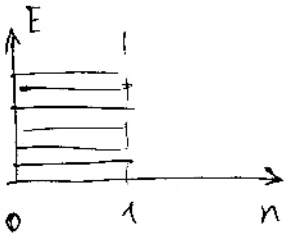
$$Z_{\tilde k}(\mu,T)=1+\exp\left[\frac{\mu-E_{\tilde k}}{k_0 T}\right]$$

$$E_{\tilde k}(n_{\tilde k}=0)=0\ ,\quad E_{\tilde k}(n_{\tilde k}=1)=E_{\tilde k}$$

$$\langle n_{\tilde k}\rangle=\frac{1}{e^{\frac{E_{\tilde k}-\mu}{k_0 T}}+1} \quad (3)$$

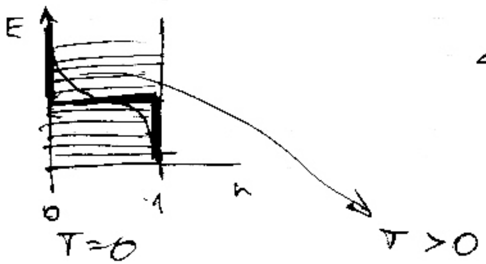
Розподіл Фермі-Дірака

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_0 T}}+1} \quad (3')$$



(3) і (3') — різні формули

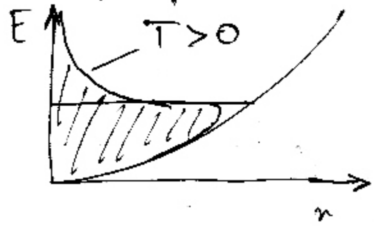
(3') — заселеність стану



Розглянемо випадок $T=0$

$$\langle n_{\tilde k}(E_{\tilde k}=\mu)\rangle_{T\neq 0}=\frac{1}{2} \quad (4)$$

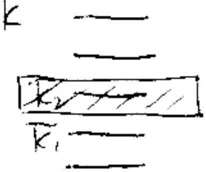
(4) – Умова для визначення рівня Фермі з врахуванням виродження.



15.03.2005

Бозе частинки

$\tilde{k}$ – орбіталь – одночастинкова

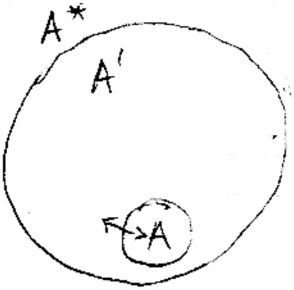


k – багаточасті стани

$$k = \{\tilde{k}, n_{\tilde{k}}\}$$

к-сть частинок на орбіталі

$$0 \le n_{\tilde{k}} \le N^* \quad (1)$$



$$E_k = n_{\tilde{k}} \cdot E_{\tilde{k}}$$

$$\Delta E \ll E_k$$

$$A_k = n_{\tilde{k}} \cdot A_{\tilde{k}} \quad (2)$$

$$Z_{\tilde{k}}(\mu, T) = \sum_{\tilde{k} = const} \exp\left[\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right] \quad (3)$$

$$n_{\tilde{k}} \equiv n_k$$

$$Z_{\tilde{k}}(\mu, T) = \sum_{n=0}^{N^*} \exp\left[\frac{\mu n - E_{\tilde{k}} n}{k_0 T}\right] = \sum_n \left[\exp\left(\frac{\mu - E_{\tilde{k}}}{k_0 T}\right)\right]^n$$

Якщо бозе-система багато частинок

Щоб ряд сходився $e^{\frac{\mu-E_{\tilde{k}}}{k_0T}} < 1$ (4)

$N^* \to \infty$

$$Z_{\tilde{k}}(\mu,T) \cong \sum_{n=0}^{\infty}\left(\exp\left(\frac{\mu-E_{\tilde{k}}}{k_0T}\right)\right)^n = \frac{1}{1-e^{\frac{\mu-E_{\tilde{k}}}{k_0T}}} \quad (5)$$

Фізичний вакуум має нелінійні властивості.

$$P_k = \frac{1}{Z_{\tilde{k}}}\cdot e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0T}}$$

$$\langle n(\tilde{k})\rangle = \sum_{\substack{\tilde{k}=const \\ n_{\tilde{k}}}} n_{\tilde{k}} P_{\tilde{k}} \quad (7)$$

$$\langle n(\tilde{k})\rangle = k_0T\,\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_{\tilde{k}} \quad (8)$$

$$\langle n(\tilde{k})\rangle = k_0T\,\frac{-e^{\square}}{1-e^{\square}}\cdot\frac{1}{k_0T} = \frac{1}{e^{\frac{E_{\tilde{k}}-\mu}{k_0T}}-1} \quad (9)$$

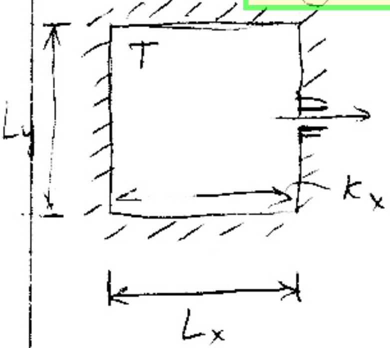
Розподіл Бозе-Ейнштейна

$$\boxed{\langle n(\tilde{k})\rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_{\tilde{k}}-\mu}{k_0T}}-1}}$$

1924 р

$$\sum_{\tilde{k}}\langle n(\tilde{k})\rangle = N^* \quad (10)$$

Розподіл Планка



абсолютно чорне тіло
Два способи вирішення клас. і квант.
Розгляд. як резонатор

Квант. спосіб: фотони $E_{k} = \hbar\omega(\vec{k})$ (1)
S – спін. фотонів і поляризація е/м поля одне і те ж

$S = \{1, 2\}$

$$\hat{\vec{E}}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, s} \hat{\vec{E}}(\vec{k}, s) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2)$$

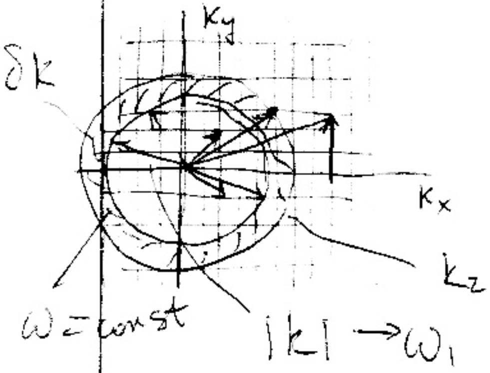
$\omega \equiv \omega(|\vec{k}|, S)$ (3) $\qquad |k| = \frac{\omega}{c}$ (4)

хв. числа — повний аналог орбіталей

$k_i L_i = 2\pi m_i$ (5) $\quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2$

$V = L_x L_y L_z$ – відомі

$\Delta k_x = \frac{2\pi}{L_x}$ (6)



$\omega_1 < \omega < \omega_2$

Усі дозв. моди в цьому діапазоні

$$\Delta W = \rho(\omega)\Delta\omega = 2\sum_{\bar{k}\in\text{сп}} \langle n(\bar{k})\rangle \hbar\omega(\bar{k}) \quad (7)$$

сферич прошарок

$$\sum_{\bar{k}\in\text{сп}} \langle n(\bar{k})\rangle \hbar\omega(\bar{k}) = \underbrace{}_{\frac{1}{\Delta k_x\cdot\Delta k_y\cdot\Delta k_z}}\sum_{k_x}\sum_{k_y}\sum_{k_z}\langle n(\bar{k})\rangle \hbar\omega(\bar{k})\Delta k_x\cdot\Delta k_y\,\Delta k_z$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\iiint \langle n(\bar{k})\rangle \hbar\omega(\bar{k})\,dk_x dk_y dk_z \;\underset{\text{сф. сис. коорд.}}{=}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{|k|}^{|k|+\delta}\int_{-\pi/2}^{k+\pi/2}\int_{0}^{2\pi}\langle n(\bar{k})\rangle \hbar\omega(\bar{k})\cdot\sin\Theta\cdot k^2\,dk\,d\Theta\,d\varphi =$$

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3}\int_{|k|}^{|k|+\delta}\langle n(\bar{k})\rangle \hbar\omega(\bar{k})\cdot k^2 dk \quad (8)$$

$$\cancel{V}\rho(\omega)\cdot\Delta\omega = \frac{\cancel{V}}{\pi^2}\langle n(\bar{k})\rangle\cdot\frac{\hbar\omega^3}{c^2}\,\delta k \quad (9)$$

$$\frac{\delta k}{\Delta\omega}\approx\frac{dk}{d\omega}=\frac{1}{c}\;;\quad \boxed{\rho(\omega)=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2\cdot c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega-\mu}{k_0T}}-1}} \quad (10)$$

$$e^{\frac{-\hbar\omega+\mu}{k_0T}}<1 \qquad \mu\le\min(\hbar\omega)$$

$$\mu\le 0$$

$$\boxed{\text{Стефана-Больцмана}\qquad Q=\int_0^\infty\rho(\omega)d\omega=\sigma T^4} \quad (11)$$

$$\rho(\omega) \sim \omega^2 \quad (12)$$

малі частоти

$\mu = 0$

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega - \cancel{\chi}}{k_0 T}} - 1} \quad (13)$$

$$\sum_{\bar{k}} \langle n(\bar{k}) \rangle = N^*(T)$$

22.03.05.

Канонічний розподіл в класичному наближенні

$$F_{\mp}(x) \approx \frac{1}{e^x \pm 1}, \quad x = \frac{E_{\bar{k}} - \mu}{kT}$$

розподіл Бозе-Ейнштейна

± 1 можна знехтувати в клас. випадку, (коли орбіталі заселені не повністю)

Газ, який описується статистикою Бозе — вироджений (або квантовий) газ

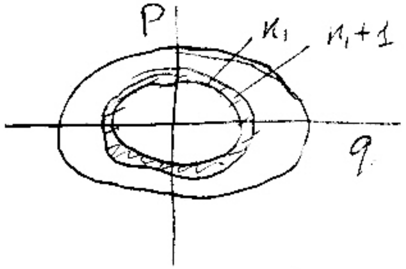
$$e^{\frac{E_{\bar{k}} - \mu}{kT}} \gg 1, \quad E_{\bar{k}} \gg \mu - k_0 T$$

Розподіли Гібса невірні і в квантовому і в класичному випадках

(4) $P_k = C \exp\left\{-\frac{E_{\bar{k}}}{k_0 T}\right\} \cdot \Omega_k$

Ω_k — ступень виродження

Розглянемо модель гармонічного осцилятора



Скористаємся умовою квантування Бора

$$\oint p\,dq = h\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad (5)$$

Яка площа припадає ~~на~~ в середньому на будь-яку траєкторію

$\Delta S = h$ (із умови (5))

Дана система стаціонарна, оскільки траєкторії замкнені

$\Delta S \sim h \qquad \Delta p_x \cdot \Delta q_x \geq \frac{\hbar}{2}$

Якщо є система в стані, що $\Delta p_x \Delta q_x \geq \frac{\hbar}{2}$

$\Delta_2 S \sim h$ – у вип. одновим. руху (7)

Узагальнимо її в багатовимірному випадку (f – к-сть ступенів виродження)

$$\Delta\Gamma^f = \left(\begin{array}{l} p_1 \div (p_1+\Delta p_1) \\ p_2 \div (p_2+\Delta p_2) \\ \text{— — — —} \\ q_1 \div (q_1+\Delta q_1) \\ q_2 \div (q_2+\Delta q_2) \\ \text{— — — —} \end{array} \right\} \qquad (8)$$

ця частина простору буде відповідати одному стану

Γ^f – фаз об'єм в f-вимірному просторі

Δp_f – відноситься до f-го макроскоп. стану

Для вип. f-вим. руху: $\Delta S_f \sim h^f$ (9)

об'єм який пр. на f-вим. стан

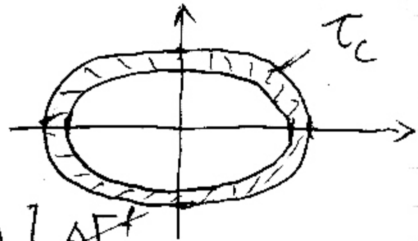
Так як рівність (9) не досить достатня, то $\Delta S_f = h_0^f$ (9-а)

(10) $$\frac{\Delta\Gamma^f}{h_0^f} = g^f$$ — ступінь виродження для f-вим. випадку

$$P_k = C\exp\left[-\frac{E(p,q)}{k_0T}\right]\cdot\frac{\Delta\Gamma^f}{h_0^f} \qquad (11)$$

$$P_k \xrightarrow[\text{sign}]{} w(\{p,q\})\Delta\Gamma^f$$

густ. станів (повинна бути)



(11) $$w(\{p,q\})\cancel{\Delta\Gamma^f} = C\exp\left[-\frac{E(\{p,q\})}{k_0T}\right]\cdot\frac{\cancel{\Delta\Gamma^f}}{h_0^f}$$

(12) $$w(\{p,q\}) = C_0\exp\left[-\frac{E(\{p,q\})}{k_0T}\right]$$ — класичний розподіл. Ступінь виродження зникає як бачимо

Розподіл Максвела
Розподіл Больцмана

$U(\vec{r})$

$V_x \div (V_x + \Delta V_x)$
$V_y \div (V_y + \Delta V_y)$
$V_z \div (V_z + \Delta V_z)$

Розглянемо рух однієї частинки

$$E(\vec{p},\vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) \qquad (1)$$

$$\vec{p} = m\vec{v} \qquad (2)$$

$$w(\vec{v},\vec{r}) = C_0 \exp\left[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_0T}\right]\exp\left[-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}\right]$$

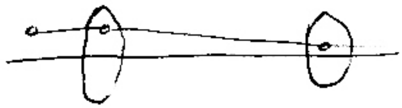
Щоб позбутися залежності від $\vec{r}$, так як розподіл зал. від v, то ми проінтегруєм розподіл по $d\vec{r}$

$$\int d^3r \cdot v(\vec{V},\vec{r}) = C_0 \exp\left[\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_0T}\right] \times$$

$$\times \underbrace{\int \exp\left[-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}\right] d^3r}_{C_1}$$

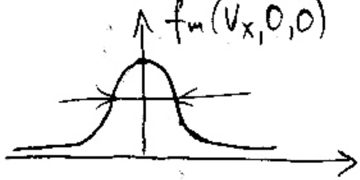
$$f(V_x,V_y,V_z) = C_2 \exp\left[\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_0T}\right]$$

Фільтр швидкості:

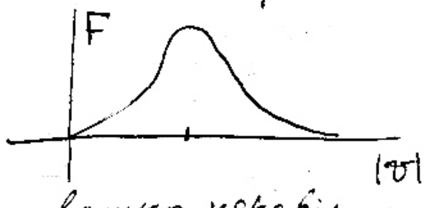


$$\int f(\vec{v})d^3r = N \quad (3)$$

$$f_m(V_x,V_y,V_z) = N\left(\frac{m}{2\pi k_0T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_0T}\right] \quad (6)$$



$$\Gamma(|v|) = 4\pi|v^2| f_m(|v|) \quad (6)$$



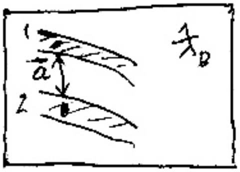
$$\frac{mv_0^2}{2} = k_0T \quad (7)$$ — не важко перевірити, що це Розподіл Больцмана

Інтегруємо по всіх швидкостях:

$$\int d^3v \cdot v(\vec{N},\vec{r}) = C_0 \int \exp\left[\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_0T}\right] d^3v \cdot e^{-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}} \quad (8)$$

$$\rho(\vec{r}) = C_Б \exp\left[-\frac{U(\vec{r})}{k_0 T}\right] \quad (9)$$ — густина ймов. в системі

$$\bar{a} \gg \vec{\lambda}_Б \quad (10)$$



$$\bar{a} \sim (n_0)^{-1/3} \quad (11)$$

$$\lambda_B = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

$$\hbar n_0^{1/3} \ll \sqrt{2 m k_0 T} \quad (13)$$

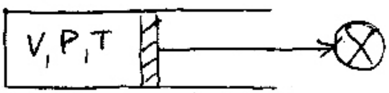
А) He $\bar{a} \sim 30$ Å, $\lambda \sim 0{,}5$ Å

Б) $\bar{e}$ Cu $\bar{a} \sim 5$ Å, $\lambda \sim 10$ Å

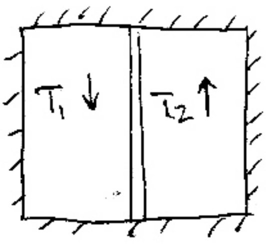
Механічні параметри — параметри, що можуть бути виміряні найпростішими механічними засобами.

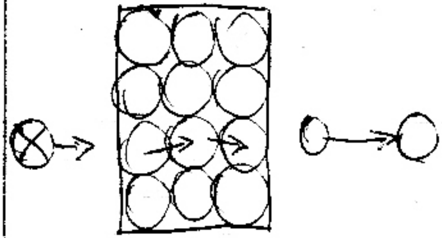
Робота — передача енергії, що пов'язана із зміною лише мех. пар. системи

Теплота — енергія, що передається між макросистемами на мікро рівні



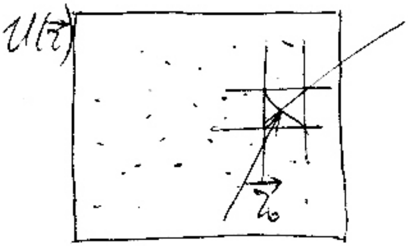
$T_1 > T_2$





23.03.2005 р.

Перший закон термодинаміки (продовження)



ΔV, ΔN

$$E(\{\vec v_n, \vec r_n\}) = \sum_{n=1}^{\Delta N} \frac{m_n \vec v_n^{\,2}}{2} + \sum_{n=1}^{\Delta N} U(\vec r_n) \qquad (1)$$

сукупність

Категорії частинок: упорядковані (корельовані), невпорядковані (некорельовані)

t_1, t_2 Нас цікавить ΔE на протязі $\Delta t = t_2 - t_1$

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n (\vec v_n \Delta \vec v_n) + \sum_{n=1}^{\Delta N} \left(\frac{\partial U}{\partial r_n}\right)_i (\Delta r_n)_i \qquad (2)$$

$$\left.\begin{array}{l}\vec r_n = \vec r^{\,0}(t) + \Delta \vec r^{\,c}_t \ ; \quad \vec v_n = \vec v^{\,0} + \Delta \vec v^{\,c}\end{array}\right\} \qquad (3)$$

впорядкована, невпорядк; c – стохаст. процес

В наших умовах $\vec v^{\,0} = 0$

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n (\vec v_n^{\,c} \cdot \Delta \vec v_n^{\,c}) + \sum_{n=1}^{\Delta N} \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_i \Delta r^0_t + \sum_{n=1}^{\Delta N} \left(\frac{\partial U}{\partial r_n}\right)_i (\Delta r_n^c)_i =$$

U – плавні потенціальні поля

$$= \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n (\vec v_n^{\,c} \cdot \Delta \vec v_n^{\,c}) + \Delta r^0 \cdot \sum_{n=1}^{\Delta N} \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_i + \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial r_n}\right) \sum_{n=1}^{\Delta N} (\Delta \vec r_n^{\,c})_i} \qquad (4)$$

$\to 0$

$N \to \infty$ підсумк. хаот. руху

$\left(\frac{\partial U}{\partial r_n}\right)_i$ — дуже слабо залежить від частинок

$= -f_i^{(1)}$

(5) $\Delta E = \Delta A + \Delta Q$

Поділ енергії на роботу і теплоту ро-биться виключно для макроскопічних сис

$$\Delta E = \underbrace{\sum_{n=1}^{\Delta N} m_n(\vec{v}_n^{\,c} \cdot \Delta \vec{v}_n^{\,c})}_{\Delta Q} + \underbrace{\left[\Delta N \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial r_n}\right)\right] \cdot (\Delta r)_i}_{\Delta A}$$

Робота — це макроскоп. передача енергії що пов'язана з корел. (впор.) рухом в різних напрямках

Теплота — це передача енергії що пов'язана з некорельованим (невпорядкованим) рухом частинок

Тиск 

Корельований рух

Тепло — невпорядкований рух

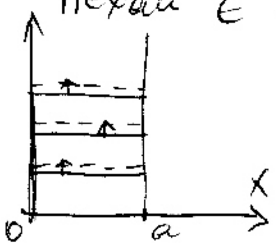
Робота і теплота

(1) $\Delta E = \Delta A + \Delta Q$

(2) $E = \sum_p \omega_p E_p$

(3) $\Delta E = \underbrace{\sum_p \Delta \omega_p E_p}_{\Delta Q} + \underbrace{\sum_p \omega_p \cdot \Delta E_p}_{\Delta A}$

Нехай є 1 част., а посудина — потенц. яма



$E_n \sim \frac{n^2}{a^2}$ (4)

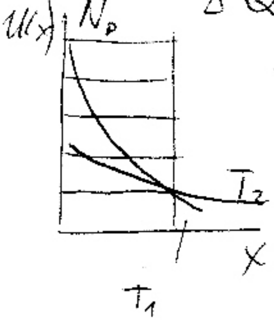
Стискаємо яму, $\Delta a < 0$

$$\Delta E_n \sim -\frac{n^2}{a^3}\Delta a,$$

Стискання — силах шлях

тоді $$\Delta A = \sum_p \omega_p \Delta E_p \quad (6)$$

$$\Delta Q = \sum_p E_p \Delta \omega_p \quad (7)$$



$$T_1 > T_2$$

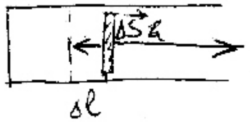
$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx \quad (9)$$

$$dE = \boxed{đA} + đQ \quad (8)$$

Все що ми описуємо, категорія квазістатичних процесів.

Квазістатичні процеси — то зміни стану, які протікають настільки повільно, що в $\forall$ мом. часу можна вважати, що сист. знаходиться як завгодно близько до стану рівноваги.

$$\Delta A = \vec{F} \cdot \Delta\vec{l} \quad (10)$$



$$\vec{F} = p \cdot \Delta\vec{S}$$

$\Delta V < 0$

$$\Delta A = p\underbrace{(\Delta\vec{S} \cdot \Delta\vec{l})}_{\Delta V} = -p\Delta V \quad (11)$$

$\Delta A > 0$

Зовн. об'єкт виконує роботу

$\Delta A < 0$ — роботу виконує газ

(12) $$-p\Delta V = \sum_p w_p \Delta E_p$$

(13) $$p = -\sum_p w_p \frac{dE_p(V)}{dV}$$

(14) $$w_p = \frac{1}{Z}\cdot e^{-\frac{E_p}{k_0 T}} \qquad \cancel{\Sigma}_p = 1$$

p — повний набір кв. чисел.

$$P = -\frac{1}{Z}\sum_p e^{-\frac{E_p}{kT}}\cdot\frac{\partial E_p}{\partial V} = k_0 T\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial V}\underbrace{\left(\sum_p e^{-\frac{E_p}{kT}}\right)}_{Z} =$$

(15) $\cancel{\#}$ $$\boxed{p = k_0 T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T}$$

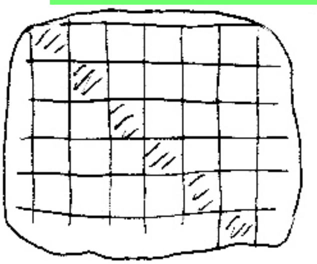
3-вим пот. ящик

$$E_{n_x,n_y,n_z} \sim \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

25.03.05

05.04.2005.

Термодинамічні флуктуації



$$\Delta w(x) \sim \exp\left[-\frac{\Delta x^2}{2\langle(\Delta x)^2\rangle}\right] \quad (1)$$

$$Z\left(\begin{Bmatrix}V\\P\end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix}T\\S\end{Bmatrix}\right)$$

x $\qquad$ y

$$\Delta w(x,y) \sim \exp\left[-\frac{\Delta x^2}{2a_x^2} - \frac{\Delta y^2}{2a_y^2}\right] \quad (2)$$

$$\Delta x = x - \bar{x} \quad , \quad \Delta y = y - \bar{y}$$

$$\Delta w = \exp\left[\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \cdot \Delta S}{2 k_0 T}\right] \qquad (3)$$

$$V = const \quad , \quad p = const$$

Частковий випадок $\boxed{T, V}$

$$\Delta T \neq 0 \quad , \quad \Delta V \neq 0$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta S(T,V) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \\ \Delta P(T,V) &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

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

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta T \cdot \Delta V \qquad (5)$$

$$\underbrace{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]}_{0} \Delta T \Delta V + \ldots$$

$$\Delta w(T,V) \sim \exp\left[\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2}{2 k_0 T}\right] =$$

$$= \exp\left[-\frac{(\Delta V)^2}{2\langle(\Delta V)^2\rangle} - \frac{(\Delta T)^2}{2\langle(\Delta T)^2\rangle}\right] \qquad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} \langle(\Delta V)^2\rangle &= -k_0 T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ \langle(\Delta T)^2\rangle &= k_0 T^2 \cdot \frac{1}{C_V} \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

$$\langle (\Delta T)(\Delta V) \rangle = 0 \quad (8)$$

Ідеальний класичний газ

$\boxed{T, V}$

$$PV = N_0 k_0 T \quad (9)$$

$\Delta T \neq 0$

$\Delta V \neq 0$

$$V = \frac{N_0 k_0 T}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{N_0 k_0 T}{P^2} \quad (10)$$

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = + \frac{\cancel{k_0^2} \cancel{T^2} N_0}{N_0^2 \cancel{k_0^2} \cancel{T^2}} = \frac{1}{N_0} \quad (11)$$

$$\delta v = \sqrt{\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2}} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \quad (12)$$

$$\delta T = \sqrt{\frac{\langle (\Delta T)^2 \rangle}{T^2}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_0}} \quad (14)$$

$$C_V = \frac{2}{3} N_0 k_0 \quad (13)$$

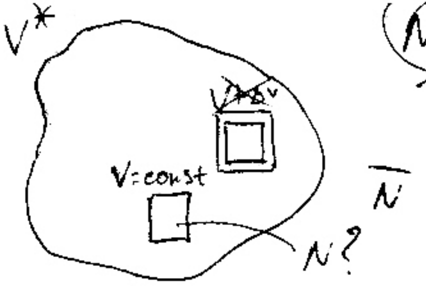
$\sim \ln \frac{1}{\delta}$

Д/З

$$\delta M \approx \frac{1}{\sqrt{N_0}} \left(\frac{\delta P}{P_0}\right)$$

$\boxed{T, P}$ Знайти флуктуації, якщо ці величини незалежні

$$\langle (\Delta P \cdot \Delta T) \rangle = 0$$



$\cancel{(N = const)}$

$$\Delta E(S, V)$$

$$\Delta E(S,N) = \delta E + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \cdot \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + \right.$$

$$\left. + \cancel{2}\, \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\, \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)(\Delta N)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right) \Delta S \Delta N \right\} \quad (1)$$

$$\Delta E(S,N) = \delta E + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N + \frac{1}{2}\left\{\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\, \Delta N\right] \Delta S + \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)\Delta N + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)\Delta S\right] \Delta N\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial E}{\partial S} = T \\ &\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)\Delta N \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$\Delta S(E,N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 \cdot \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_0 \Delta N = \frac{\Delta E}{T} - \frac{\mu}{T} \cdot \Delta N \quad (3)$$

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S \quad (4) \quad ; \quad \Delta\mu(S,N) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_N \Delta S + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_S \Delta N \quad (5)$$

$$\Delta E(S,N) = \delta E + T_0 \Delta S + \mu_0 \cdot \Delta N + \frac{1}{2}\underbrace{\left\{\Delta T \cdot \Delta S + \Delta\mu \Delta N\right\}}_{\text{одна подсист}} \quad (6)$$

$$\Delta S + \Delta S' = const + \frac{1}{2k_0 T}\left\{\Delta T \cdot \Delta S + \Delta\mu \Delta N + \underbrace{\boxed{\Delta T' \Delta S'}}_{\sim 0} + \right.$$

$$\left. + \Delta\mu' \cdot \Delta N' \right\} \quad (7)$$

$$\Delta N = -\Delta N' \quad (8)$$

$$N + N' = N^* = const$$

$$|\Delta\mu| \sim \left|\frac{\Delta N}{N}\right| \quad ; \quad |\Delta\mu'| \sim \left|\frac{\Delta N'}{N'}\right|$$

$$|\Delta\mu| \gg |\Delta\mu'| \qquad N' \gg N$$

$$\Delta\omega = \exp\left[-\frac{\Delta T \cdot \Delta S + \Delta\mu\Delta N}{2k_0 T}\right] \quad (10) \qquad V = const$$

$$\Delta\omega = \exp\left[\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_0 T}\right] \qquad N = const$$

$$\Delta E(S, V, N) = T\Delta S - p\Delta V - \mu\Delta N \quad (11)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (4)$$

Лекція за 25.03.2005

Ентропія

$S(E, V, N)$

$V \to const$, $N \to const$

$$\Delta E = \underbrace{\Delta A}_{=0} + \Delta Q$$

Розглянемо стани системи E, $E + \Delta Q$

Розкладемо енергію в ряд Тейлора

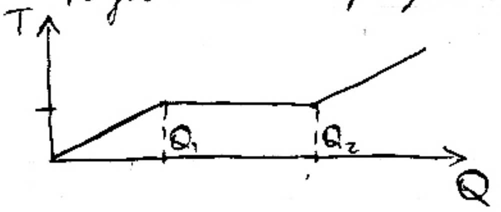
(1) $$S(E+\Delta Q) = S(E) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 \Delta Q + \ldots$$

$$S(E+\Delta Q) - S(E) = (\partial S/\partial E)_0 \cdot \Delta Q$$

(2) $$\Delta S = \frac{1}{T}\Delta Q$$

$$dQ = TdS \tag{3}$$

Розглянемо процес плавлення речовини



$$\Delta Q = Q_2 - Q_1$$

$$\underbrace{\Delta S_0 = \frac{Q_2 - Q_1}{N_0 T}}_{\text{зміна ентропії на 1 моль}} \tag{4}$$

$$S_{1,2} = k_0 \ln \Omega_{1,2}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_0 \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \tag{5}$$

$\Omega_{1,2}$ — кількість доступних станів

Точно ми можемо знайти к-сть доступних станів на один атом

$$N_0(Fe) \sim 10^{22} \frac{1}{\text{см}^3}$$

$$\Delta Q = 30 \text{ кал/град}, \quad k_0 = 3{,}3 \cdot 10^{-24} \text{ кал/град}$$

$$\frac{\Omega_2(\text{р·д})}{\Omega_1(\text{т/т})} \simeq 2$$

$$\left.\begin{aligned} dQ &= TdS \\ dQ &= \sum_n E_n \, dW_n \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$\hookrightarrow f(W_n)$$

$$\ln w_n = \ln\left(\frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right)\right) \tag{7}$$

$$\ln w_n = -\ln Z - \frac{E_n}{k_0 T}$$

$$E_n = -k_0 T (\ln Z + \ln w_n) \tag{8}$$

$$TdS = \sum_n E_n dw_n = -k_0 T \left(\sum_n \ln Z \, dw_n + \sum_n \ln w_n \, dw_n\right)$$

$$\ln Z \sum_n dw_n = \ln Z\, d\underbrace{\underbrace{\left(\sum_n w_n\right)}_{=1}}_{=0}$$

(9) $$dS = -k_0 \sum_n \ln w_n\, dw_n$$

$$d\left(\sum_n \ln w_n\, w_n\right) = \sum_n dw_n \ln w_n + \underbrace{\sum_n w_n \frac{dw_n}{w_n}}_{=0}$$

(10) $$dS = -k_0\, d\left(\sum_n w_n \ln w_n\right)$$

(11) $$S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n + S_0$$

$$\underset{T=0}{T \to 0} \Rightarrow w_0 = 1\ , \quad w_{n\neq 0} = 0$$

$$S\Big|_{T=0} = k_0 \ln \Omega(T=0)$$

Основний стан всіх систем невироджени

(14) $$\boxed{S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n}$$

Формула Больцмана для Ентропії

$$\langle E\rangle = \sum_n E_n W_n = -k_0 T \ln Z \left(\sum_n w_n\right) -$$

$$- k_0 T \sum_n W_n \ln W_n$$

$$\langle E\rangle = -k_0 T \ln Z + TS$$

(15) $$S = k_0 \ln Z + \frac{\langle E\rangle}{T}$$

$$\langle E\rangle = k_0 T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$S = k_0 \frac{\partial}{\partial T}\left(T \ln Z\right) \qquad (16)$$

Нехай у нас є система, яка має N'-кратне виродження

$$N' = \Omega$$

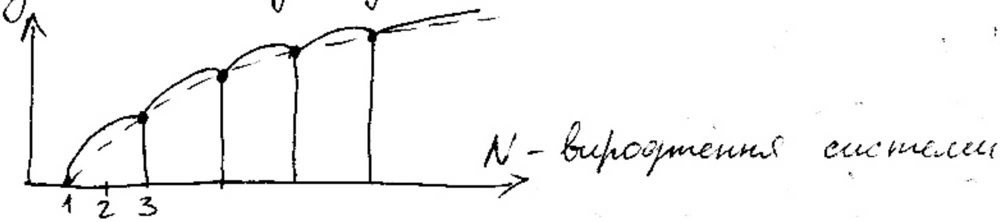
$$w_n = \frac{1}{N}$$

$$S = -k_0 \sum_n \frac{1}{N}\ln\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$S = k_0 \ln N = k_0 \ln \Omega \qquad (17)$$

Ентропія і інформація

Яка к-сть інформації необхідна, щоб знайти кульку



$$S = k_0 \ln \Omega$$

$S = const \cdot \langle I \rangle$ – к-сть інформ., потрібної для цього

Термодинамічні потенціали

$$dE = đA + đQ \qquad (1)$$

$$dE = T\underline{dS} - p\underline{dV}$$

природні змінні

(3) $dE(S,V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) dV$

(4) $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \qquad P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$

(5) $F = E - TS$

$dF = T\cancel{dS} - pdV - T\cancel{dS} - SdT$

$F = F(T,V)$

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

$G = F + PV$

(7) $dG = -SdT + Vdp$

(8) $\left\{ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \right. ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

$H = E + PV$

(10) $dH = TdS + Vdp$

(11) $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \; ; \; V = \left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_S$

V, P – механічні змінні

S, T – термодинамічні змінні

Термодинамічні ~~змінні~~ потенціали обов'язково залежать від однієї механічної і термодинамічної змінної

12.04.05.

Флуктуації в квантових системах

Запишемо статсуму для випадку Бозе-частинок

$$Z_B = \frac{1}{1-e^{\frac{E-\mu}{k_0 T}}} \quad (1)$$

$$\langle N \rangle = (k_0 T)^2 \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \quad (3)$$

$$Z = \sum_{\tilde{k}} \exp\left[\frac{\mu N_{\tilde{k}} - E_{\tilde{k}}}{k_0 T}\right], (\Omega_{\tilde{k}} = 1) \quad (2)$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{\tilde{k}} (N_{\tilde{k}})^2 P_{\tilde{k}} \quad (4)$$

$$\langle N^2 \rangle = (k_0 T^2)^7 \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} \quad (5)$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_{\tilde{k}}-\mu}{k_0 T}} - 1} \quad (6)$$

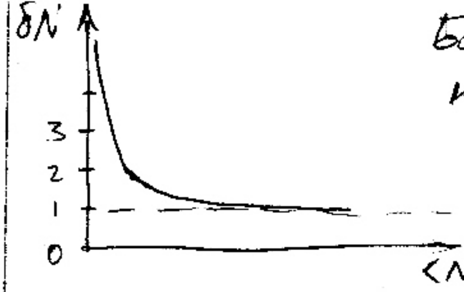
$$\langle N^2 \rangle = 2\left[\langle N \rangle\right]^2 + \langle N \rangle \quad (7)$$

Знайдемо відносну флуктуацію

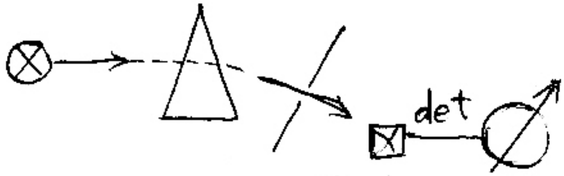
$$\delta N = \frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle}$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \left[\langle N \rangle\right]^2 \quad (8)$$

$$\delta N = \sqrt{\frac{\langle N \rangle + 1}{\langle N \rangle}} \quad (9)$$

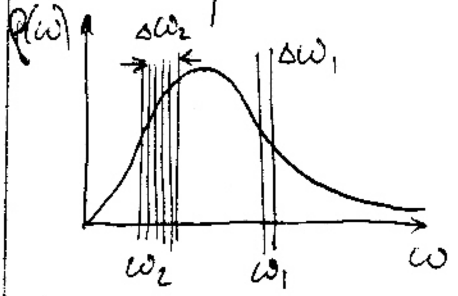


Бачимо, що флуктуації < ніж 100% бути не може



Для фотона $\tilde{k}$ це хв. вектор $\vec{k}$ і цир-куляція S

$$\vec{k} = f(\omega)$$



Абсолютно чорне тіло

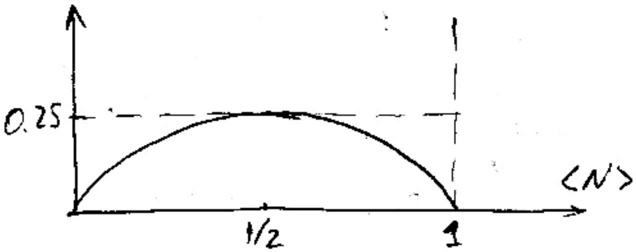
Перейдемо до розгляду Фермі-частинок

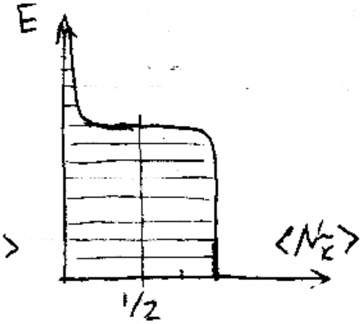
$$(10) \quad \langle N_{\tilde{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_{\tilde{k}}-\mu}{k_0 T}} + 1}$$

$$(12) \quad \langle (N)^2 \rangle = 2[\langle N \rangle]^2 - \langle N \rangle$$

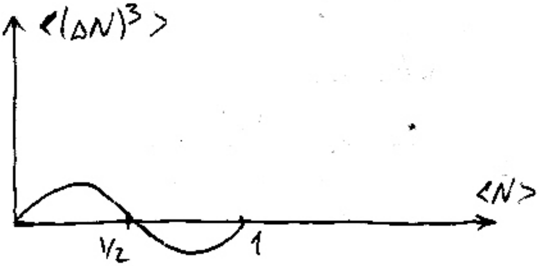
$$(13) \quad \langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle [1 - \langle N \rangle]$$

$$\boxed{0 < \langle N_{\tilde{k}} \rangle < 1}$$





$$\langle (\Delta N)^3 \rangle_{\text{Fermi}} = \langle N \rangle (1 - \langle N \rangle)(1 - 2\langle N \rangle) \qquad (3)$$



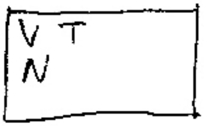
$\langle (\Delta N)^m \rangle$, $m = 3, 4$

Ідеальний класичний газ

нехтуємо взаємодією між різними молекулами

$$\langle E \rangle \gg E_{вз} \qquad (1)$$

$$\lambda_B \gg a_0 \qquad (2)$$



Розглянемо випадок $N = 1$

$$W_n = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \qquad (3)$$

$$Z_1 = \sum_{n \text{ - кв. числа}} e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \qquad (4)$$

Нехай наша посудина — це тривимірна нескінченно глибока потенціальна яма

(5) $$E_n \to E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right]$$

(6) $$Z_1 = \sum_{n_x}\sum_{n_y=-\infty}^{+\infty}\sum_{n_z} e^{-\frac{\pi^2\hbar^2}{2mk_0T}\left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right]} = Z_{1x} Z_{1y} Z_{1z}$$

$$Z_{1x} = \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} e^{-A_x n_x^2} = \left\{ A_x = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mk_0T}, \ \Delta n_x = 1 \right.$$

$$\left. \Delta u_x = \sqrt{A_x}\,\Delta n_x, \ |\Delta u_x| \ll 1 \right\}$$

(7) $$= \frac{1}{\sqrt{A_x}} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} e^{-u_x^2}\Delta u_x = \frac{1}{\sqrt{A_x}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_x^2}du_x = \sqrt{\frac{\pi}{A_x}}$$

(8) $$Z_1 = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{A_x A_y A_z}} = \left(\frac{2mk_0T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

(9) $$V = L_x L_y L_z$$

(10) $$E_1 = \langle E_1 \rangle = k_0 T^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}$$

$$\ln Z_1 = \ln T^{3/2} + \ln(\ldots)$$

(11) $$E_1 = k_0 T^2 \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T} = \frac{3}{2}k_0 T$$

(12) $$E = NE_1 = \frac{3}{2}Nk_0T$$

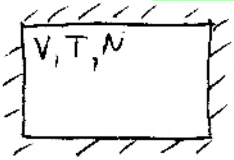
(13) $$P_1 = k_0 T \frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1$$

(14) $$P_1 = k_0 T \frac{N}{V}$$

$$\boxed{PV = Nk_0T}$$

19.04.2005

Квантовий об'єм



$$\langle n_{\vec k}\rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_{\vec k}-\mu}{k_0T}} \pm 1} \qquad (1)$$

$$(E_{\vec k}-\mu) \gg k_0 T \qquad (2)$$

$$\langle n_{\vec k}\rangle \ll 1 \qquad (3)$$

Запишемо закон збереження

$$\sum_{\vec k} \langle n_{\vec k}\rangle = N \qquad (4)$$

$$e^{\frac{\mu}{k_0T}} \underbrace{\sum_{\vec k} e^{-\frac{E_{\vec k}}{k_0T}}}_{\text{статсума для однієї частинки } = Z_1} = N \qquad (6)$$

$$e^{\frac{\mu}{k_0T}} = \frac{N}{Z_1} \Rightarrow \mu = k_0 T \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right) \qquad (7)$$

Запишемо статсуму для однієї частинки

$$Z_1 = V\left(\frac{2mk_0T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad (8)$$

„Перегорнемо" дужки і позначимо V_Q'

$$Z_1 = \frac{V}{V_Q'} \quad \text{тоді} \quad \mu = k_0 T \ln\left(\frac{V_Q'}{V}\right)$$

$$V_Q' = \left(\frac{\pi\hbar^2}{2mk_0T}\right)^{3/2} \qquad (11)$$

$$\lambda_B = \frac{\hbar}{m|\vec v|}, \quad \langle \lambda\rangle = \frac{\hbar}{m}\left\langle\frac{1}{|\vec v|}\right\rangle \approx \frac{\hbar}{m v_0} c_1 \sim 1$$

де v_0 – найбільш ймов. швидкість

$$\langle \lambda_B \rangle \sim C_1 \sqrt{\frac{\hbar^2}{3mk_0T}}$$

$$V_Q' = d_0 (\langle \lambda_B \rangle)^3$$

Отже, ми отримали межі області, де частинка проявляє квантові властивості і класичні.

(14) $$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

$$\mu(N,E,V) \qquad E = \frac{3}{2} N k_0 T$$

(15) $$k_0 T = \frac{2E}{3N}$$

(16) $$S(N,E,V) - S(0,E,V) = -\int_0^N \frac{\mu(N,E,V)}{T(N,E,V)} \bigg|_{\substack{E=const \\ V=const}} dN$$

Візьмемо цей інтеграл

(17) Покладемо $S(0,E,V) = 0$

$$S(N,E,V) = -\int k_0 \ln \left[\frac{N}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2 3N}{2m \cdot 2E}\right)^{3/2}\right] dN =$$

$$= -k_0 \left\{ \int_0^N \ln N^{5/2} dN + \int_0^N \ln\left(\frac{1}{V}\left(\frac{3\pi\hbar^2}{4mE}\right)^{3/2}\right) dN \right\}$$

$$\int_0^N \ln x dx = N(\ln N - 1)$$

$$S(N,E,V) = -k_0 \left\{ \frac{5}{2} N(\ln N - 1) + N \ln\left[\frac{1}{V}\left(\frac{3\pi\hbar^2}{4mE}\right)^{3/2}\right.\right.$$

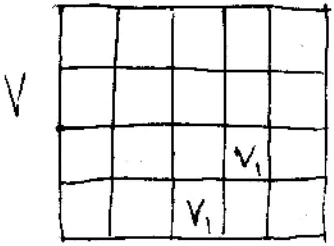
(19) $$S(N,T,V) = -k_0 \left[\frac{5}{2} N(\ln N - 1) + N \ln\left[\frac{1}{V} \cdot \frac{V_Q'}{N^{3/2}}\right]\right]$$

$$S(N,T,V) = k_0 N \left\{ \underbrace{\frac{5}{2}}_{=\ln e^{5/2}} - \ln\left(\frac{V}{N V_Q'} \right) \right\}$$

$$S(N,T,V) = k_0 N \ln\left[\frac{V}{N V_Q'} \right] \qquad (20)$$

$$V_Q = \frac{V_Q'}{e^{5/2}} \quad (21) \qquad\qquad S = k_0 \ln \Omega \quad (22)$$

$$\Omega = \left[\frac{V}{N V_Q} \right]^N \qquad (23)$$



$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \dots \Omega_N$ – загальна ступінь виродження

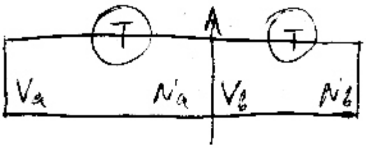
$\Omega_1 = \dfrac{V_1}{V_Q}$, V_Q – об'єм, який приходиться

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_V = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_V \qquad (25)$$

$$C_V = T k_0 N \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} k_0 N \qquad (26)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \qquad (27)$$

Парадокс Гіббса



Заг. к-сть частинок: N

$$N = N_a + N_b \qquad (2)$$

$$V = V_a + V_b \qquad (1)$$

$$\Delta S = k_0 \cdot \ln 2 \qquad (3)$$

$$S_H = S_a^0 + S_b^0 \qquad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} S_a^0 &= k_0 N_a \ln\left(\frac{V_a}{N_a V_Q}\right) \\ S_b^0 &= k_0 N_b \ln\left(\frac{V_b}{N_b V_Q}\right) \end{aligned} \right\} (5)$$

$$S_k = k_0 N \ln\left(\frac{V}{N V_Q}\right) \qquad (6)$$

$$\Delta S = S_a^0 + S_b^0 - S_k = k_0 N_a \ln\left(\frac{V_a}{N_a V_Q}\right) +$$

$$+ k_0 N_b \ln\left(\frac{V_1}{N_b V_Q}\right) - k_0 N \ln\left(\frac{V}{N V_Q}\right) =$$

$$\frac{V_a}{N_a} = \frac{V_b}{N_b} = \frac{V}{N} \qquad (7)$$

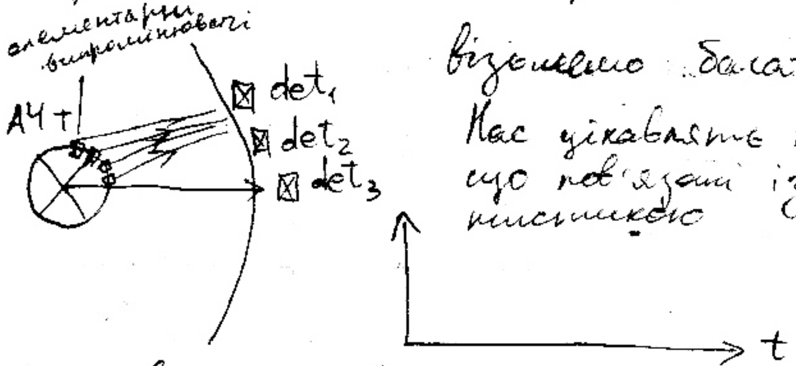
$$= k_0 (N_a + N_b - N) \ln\left(\frac{V}{N V_Q}\right) = 0$$

Для того, щоб не було парадокса Гіббса нам треба було ввести квантовий об'єм

20.04.05.

Ідеальний Бозе-газ

Візьмемо ідеальний Бозе-газ типу фотонів
Розглянемо абсолютно чорне тіло



Візьмемо багато детекторів
Нас цікавить питання, що пов'язані із статистикою

елем. випромінювачі будуть випромінювати
$\Rightarrow$ інтерференція

$$E_1(\vec{r},t)=\sum_n A_n \exp[i(\omega_0 t+\varphi_n)] \qquad (1)$$

$$E(\vec{r},t)=A(t)\cos(\omega_0 t+\varphi(t)) \qquad (2)$$

Виражає випадковість випромінювання фотонів

$A(t)$ і $\varphi(t)$ відносяться до класу випадкових ф-ій

Якщо розглядати флуктуації амплітуди, фази, то $\langle A(t)\rangle=0$, $\langle\varphi(t)\rangle=0$ (3)

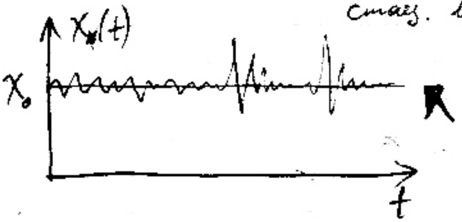
A лінійно входить в (2), а φ нелінійно, тому треба вводити так звані квадратурні ~~коливання~~ компоненти

$$E(t)=\underbrace{\boxed{A(t)\cos\varphi(t)}}_{\text{квадр. комп } a(t)}\cos\omega_0 t-\underbrace{\boxed{A(t)\sin\varphi(t)}}_{b(t)}\sin\omega_0 t \qquad (4)$$

$$E(t)=a(t)\cos\omega_0 t-b(t)\sin\omega_0 t \qquad (5)$$

Треба переходити до поняття корелятора

$\langle E(t)\cdot E(t+\tau)\rangle=\underbrace{B(\tau)}_{\text{стац. випадковий процес}}$ – корелятор



такі процеси ми не будемо розглядати в нашій теорії, оскільки корелятор залежить від часу

Підставимо (5) в (6)

$$B(\tau)=\langle E(t)E(t+\tau)\rangle \xrightarrow{\text{позначення}} \langle E\,E_\tau\rangle =$$
$$=\frac{1}{2}\left[\langle a a_\tau\rangle+\langle b b_\tau\rangle\right]\cos\omega_0\tau+\frac{1}{2}\left[\langle b a_\tau\rangle+\right.$$
$$\left.+(-\langle a b_\tau\rangle)\right]\sin\omega_0\tau+\frac{1}{2}\left[\langle a a_\tau\rangle-\langle b b_\tau\rangle\right]\cdot$$
$$\cdot\cos(2\omega_0 t+\omega_0\tau)+\frac{1}{2}\left[\langle b a_\tau\rangle+\langle a b_\tau\rangle\right]\sin(2\omega_0 t+\omega_0\tau)$$

Оскільки в стаціонарному процесі B залежить тільки від τ, то

$$\left.\begin{aligned}\langle a a_\tau\rangle-\langle b b_\tau\rangle=0\\ \langle b a_\tau\rangle-\langle a b_\tau\rangle=0\end{aligned}\right\}\quad(8)$$

Якщо $\tau=0$ $\quad\langle a^2\rangle=\langle b^2\rangle\equiv\sigma^2=const\quad(9)$

$\tau=0\quad\langle ab\rangle=0\qquad(10)$

Якщо величина a має норм. розподіл

$$\left.\begin{aligned}W(a)=C_a\exp\left[-\frac{a^2}{2a_p^2}\right]\\ W(b)=C_b\exp\left[-\frac{b^2}{2b_p^2}\right]\end{aligned}\right\}\quad(11)$$

$$\langle a^2\rangle=\int_{-}^{+} W(a)a^2\,da=a_p^2$$

C_a і C_b з умов нормування

$$C_a=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,a_p},\quad C_b=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,b_p}$$

З (10) випливає, що a і b незалежні величини, тому

$$W(a,b)=W(a)W(b)=\frac{1}{2\pi\sigma^2}\exp\left[-\frac{a^2+b^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (12)$$

$$\int_{-}^{+} da\int_{-}^{+} db\, W(a,b)=\int_0^{\infty}\int_{-\pi}^{\pi} W(a(A,\varphi),b(A,\varphi))\frac{\partial(a,b)}{\partial(A,\varphi)}\,dA\,d\varphi \qquad (13)$$

$$a=A\cdot\cos\varphi\ ,\quad b=b\cdot\sin\varphi$$

$$=\int_0^{\infty}\int_{-\pi}^{\pi} W(A,\varphi)\,dA\,d\varphi$$

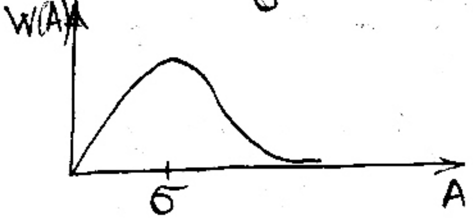
Отже, $W(A,\varphi)=W(a,b)\dfrac{\partial(a,b)}{\partial(A,\varphi)}=W(a,b)\cdot A$

Отже, $W(A,\varphi)=\dfrac{A}{2\pi\sigma^2}\exp\left[-\dfrac{A^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (15).$

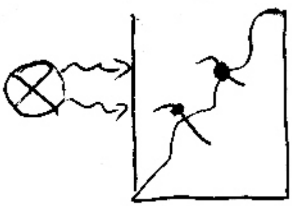
$$W(A,\varphi)=W(A)W(\varphi) \qquad (16)$$

$$W(\varphi)=\int_0^{+\infty} W(A,\varphi)\,dA=\frac{1}{2\pi} \qquad (17)$$

$W(A)=\dfrac{A}{\sigma^2}\exp\left[-\dfrac{A^2}{2\sigma^2}\right] \quad (18)$ – розподіл Релея



Визначимо флуктуації інтенсивності



$$\langle I(t)\rangle=C_1\langle E^2(t)\rangle_\varphi \qquad (19)$$

$$\langle I(t)\rangle=C_1\langle A^2(t)\cdot\cos^2(\omega_0 t+\underbrace{kx+\varphi'(t)}_{\varphi(t)})\rangle=$$

$$=C_1 A^2(t)\cdot\frac{1}{2} \qquad (20)$$

$$\langle\langle I\rangle_A\rangle_\varphi \xrightarrow{\text{незнач.}} \langle I\rangle = I_0$$

$$\langle I(t)\rangle_\varphi = I \neq const$$

$$W(A,\varphi) = \frac{A}{2\pi\sigma^2}\exp\left[-\frac{I}{C_1\sigma^2}\right]$$

$$\int_0^\infty w(I)\,dI = 1 \quad , \quad I = \frac{C_1 A^2}{2}$$

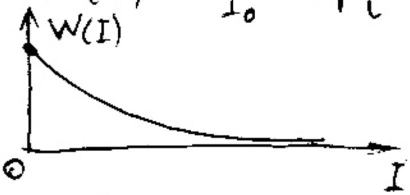
$$\left.\begin{aligned}&\int_0^\infty W(I)C_1 A\,dA = 1\\ &\int_0^\infty \frac{1}{\sigma^2}\exp\left[-\frac{I}{C_1\sigma^2}\right]A\,dA = 1\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow W(I) \sim \exp\left[-\frac{I}{C_1\sigma^2}\right] \qquad (21)$$

$$I_0 = \int_0^\infty I\cdot W(I)\,dI \qquad (22)$$

$$I_0 = C_1\sigma^2 \quad ; \quad C_1 = \frac{1}{I_0}$$

$$W(I) = \frac{1}{I_0}\exp\left[-\frac{I}{I_0}\right] \quad (23)$$ – розподіл для інтенсивності



Закон флуктуації інтенсивності теплового випромінювання

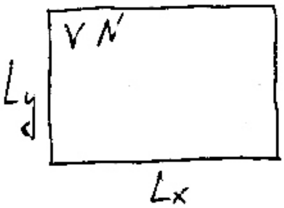
$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \langle I^2\rangle - I_0^2 = I_0^2\int_0^\infty \left(\frac{I}{I_0}\right)^2 e^{-\frac{I}{I_0}}\,d\left(\frac{I}{I_0}\right) - I_0^2 =$$

$$= I_0^2\left\{\underbrace{\int_0^\infty x^2 e^{-x}dx}_{=2} - 1\right\} = I_0^2$$

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = I_0^2 \qquad (24)$$

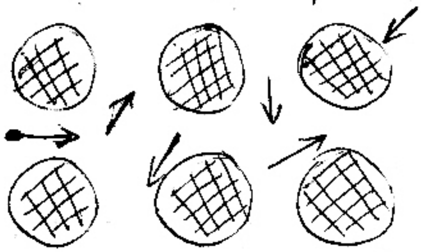
26.04.05

Ідеальний Фермі-газ електронів у металі



Модель вільних електронів (вже відома > 100 років)

Розглянемо найпростіший метал Na (11 електронів 10 з них утворюють керн, а один валентний)



набір試 кернів (мають великі розміри)

Керн можна розглядати як розсіюючий потенціал

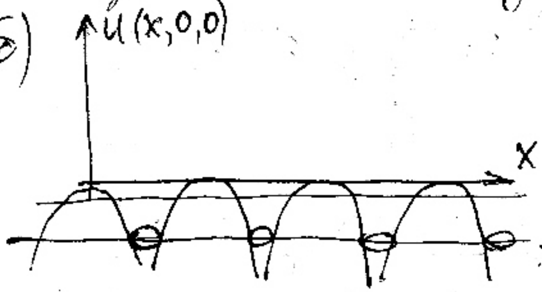
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (1)$$

$e_0 \rightarrow e_0^{ef}$ — ефективний заряд

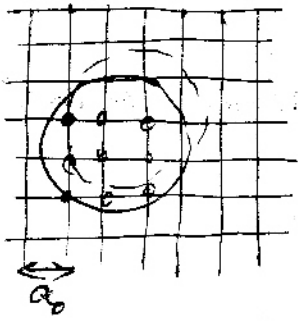
$m \rightarrow m^{ef}$ — ефективна маса

а) Переходимо від багаточастинкової до одночастинкової задачі

б)



сильний розв'язок



Нехай електрон являє собою не точкову частинку, а хмару

$R_0 \gg a_0$

Ця хмара буде взаємодіяти з багатьма іншими

$$\tilde{U}(\vec{r}_1) \approx \tilde{U}(\vec{r}_2) = const$$

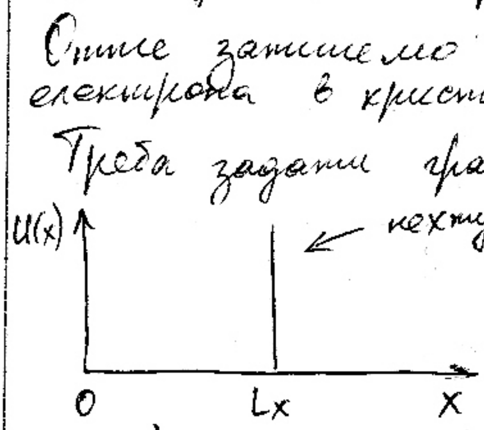
Отже, ми будемо розглядати вже електр. як хмару

$$U_0 = 0$$

Ця модель може працювати в певних металах

Отже запишемо розв'язок р-ня (1) для електрона в кристалі з урахув. $U_0 = 0$.

Треба задати граничні умови



нехтуємо емісією електронів

$$\psi\big|_{\Gamma} = 0 \qquad (3)$$

$$\psi(\vec{r}) = A \cdot \sin(k_x \cdot x) \cdot \sin(k_y \cdot y) \cdot \sin(k_z \cdot z) \qquad (4)$$

$$\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (6)$$

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) =$$
$$= \psi(x, y, z + L_z) \qquad (7)$$

Граничні умови Борна-Кармана

Нехай є :
— об'ємні ефекти;
— поверхневі ефекти,

Для об'ємних ефектів ці граничні умови не відіграють ніякої ролі

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad (7)$$

Якщо $e^{ik_x L_x} = 1$, то гр. ум. Б.К. виконуються

Отже, гр. умови Б.К приводять до квантування k

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad , \ i = x, y, z \qquad (8)$$

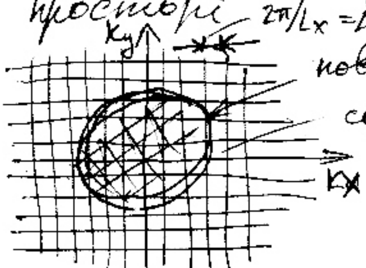
$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad (9).$$

Розглянемо наш кусок метала при низьких рівнях.
Нехай кидаємо електрон в метал, він займає нижчий рівень енергії.

$$\left.\begin{array}{lll} n_x = \pm 1 & n_y = 0 & n_z = 0 \\ 0 & \pm 1 & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{array}\right\}$$

n-кратне виродження (з урахуванням спіна) ⇒ електронний газ вироджений

Переходимо до розгляду системи в оберн. просторі



Коли вкинули всі електрони, то всі стани будуть знаходитися всередині цієї сфери

Сфера, яка відділяє заповнену частину оберн. простору від незаповненої називається поверхнею Фермі

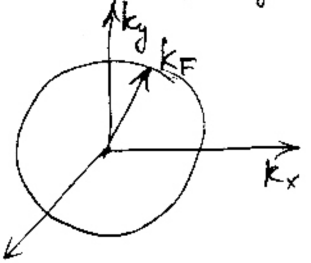
Об'єм області циклічності $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$

Нехай є N_0

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{L_x}, \ldots$$

Визначимо, скільки електронів припадає на одиницю об'єму оберн. простору

$$\rho_0 = \frac{\overset{\text{- спін}}{2}}{\Delta k_x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta k_z} = \frac{V}{4\pi^3}$$



к-сть електронів всередині сфери Ф

$$\frac{4\pi}{3} k_F^3 \rho_0 = V \cdot N_0 \quad (10)$$

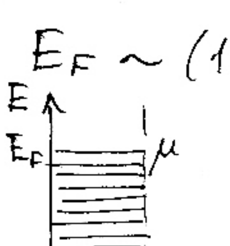
$$k_F = (3\pi^2 N_0)^{1/3} \quad (11)$$

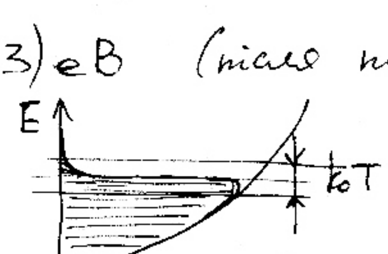
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N_0)^{2/3} \quad (12)$$

А ми казали, що енергія Фермі має той же зміст, що й хім. потенціал, отже

$$\mu(T=0) = E_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N_0)^{2/3} \quad (12)$$

$E_F \sim (1 \div 3)$ еВ (після підстановки)





к-сть ел. в у певному стані | n - к-сть електронів, що відповідають певній енергії

$|E - E_F| < k_0 T$ – умова того, що електрони можуть змінити свій стан

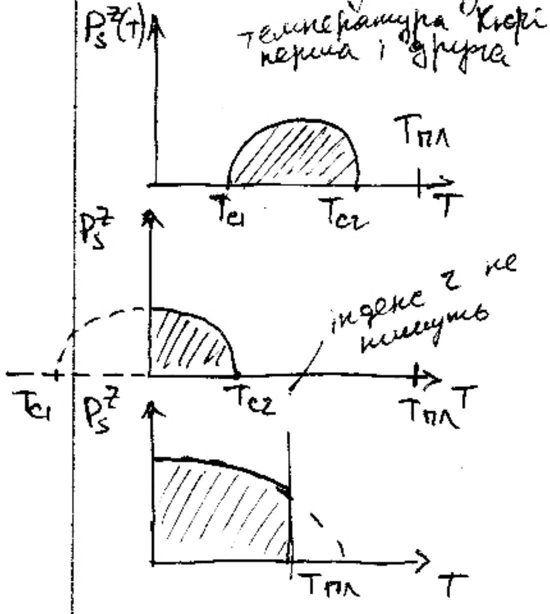
$C_V^{el} \ll C_V^{kp}$

04.05.2005

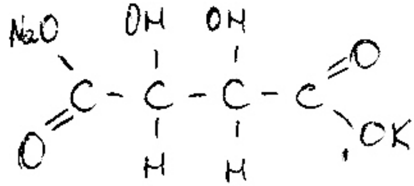
Сегнетоелектрики

Сегнетоелектрики, піроелектрики і електрети

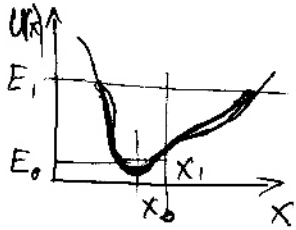
Речовини, які в певних умовах спонтанно мають ненульову поляризацію $P_s \neq 0$ — сегн.



Сегнетова сіль вперше

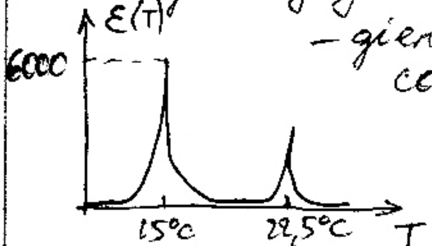


Температура веде до коливань і зміщення центр ваги молекули



Щоб ц.м змістився треба асиметричний потенціал

Характ. для сегнетоелектр. — піроелектр. класи. Треба, щоб центр інверсії в речовині був відсутній



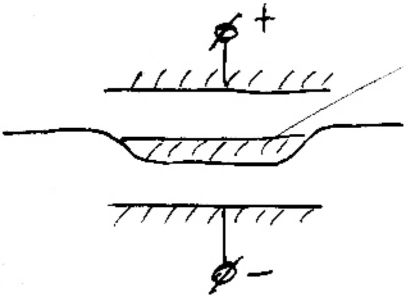
— діелектр. проникність сегнетової солі

— між двома точками $\exists$ спонт. поляризацію

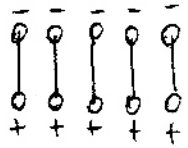
Якщо $T_c > T_{пл}$ — піроелектрики (3-й приклад)

1-й і 2-й приклади — сегнетоелектрики у вузькому розумінні

Є ще електрети — орг. сполуки (воски)



воски застигають в електр. полі



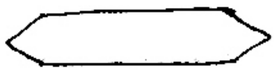
дуже довгі молекули і хаот. рух не може їх сильно розбурхати

У воску дуже низька електропровідність

Така плівка може тримати заряд багато років

Піроелектричний ефект

Турмалін



У сегнетоелектриків величезний коеф. дисперсії

$LiNbO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$

анізотропний

Дорогоцінне каміння — вел. твердість, великий n, велика дисперсія $n(\omega)$

У давнину: якщо кинути турмалін в попіл, то кристал чистий, а тоді притягують попіл

Якщо під дією ΔT поверхн. заряд

граней $\Delta \sigma = p \Delta T$ (1), то

піроелектричний ефект

$+\,\boxed{}\,-$

$$\Delta P_z = p_0 \cdot \Delta T \quad (2)$$

Енергетичний опис — це не означає, треба вводити параметр — енергію

$E(S,V)$, F, G, H

З точки зору використання можна брати термодин. потенціал.

(Щоб не плутати поляризацію і тиск то тиск $\tilde{P}$

Найкращі параметри для досл. тверд. тіла

T і $\tilde{P} \Rightarrow G(T,\tilde{P})$

$G(T,\tilde{P},\xi)$

Речовина в рівноважному стані тоді коли її термодинам. потенціал мінімальний при фіксованих зовн. умовах існування

(3) $\dfrac{\partial G(T,\tilde{P},\xi)}{\partial \xi} = 0 \Rightarrow$ можемо знайти $\xi_0(T,\tilde{P})$ рівноважне знач. параметра

Умова рівноваги

Найпоширеніша теорія Гінзбурга - Ландау. Вони припустили, що $\xi = \vec{P}$ поляризація

$\vec{P} = \vec{e}_z P_z$, тому надалі $G(T, \tilde{P}, P_z)$

Поляризація (в деяких точках) — малий параметр. Тоді задача наполовину розв'яз

$$G(T,\tilde{p},P_z) = G_0(T,\tilde{p}) + A(T,\tilde{p})P_z^2 + B(T,\tilde{p})P_z^4 + \dots \quad (4)$$

Розклад по парним ступеням, бо потенціал не залежить від напрямку

Термодинамічна теорія сегнетоелектриків (на основі теорії Гінзбурга-Ландау)

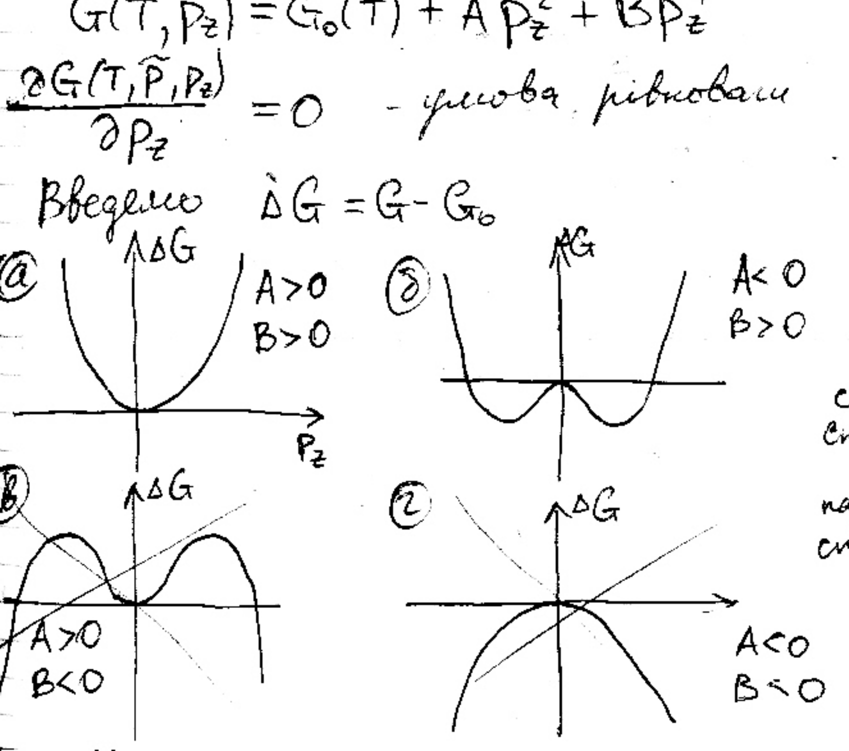
$$G(T,\tilde{p},P_z) = G_0(T,\tilde{p}) + A(T,\tilde{p})P_z^2 + B(T,\tilde{p})P_z^4$$

Тиском рідко будемо користуватись, тому для зручності $\Rightarrow$

$$G(T,P_z) = G_0(T) + AP_z^2 + BP_z^4 \quad (1)$$

$$\frac{\partial G(T,\tilde{p},P_z)}{\partial P_z} = 0 \quad \text{- умова рівноваги} \quad (2)$$

Введемо $\Delta G = G - G_0$



сегнетоелектр. стан $P_s \neq 0$

параелектр. стан $P_s = 0$

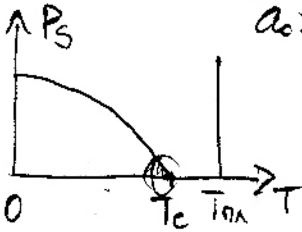
Шукаємо, що нам підходить з умов стійкої рівноваги.

Варіанти в і г не підходять.

З теорії Г-Л перехід з пара в сегнето це зміна знаку $\underline{\underline{A}}$

$$A(T) = a_0(T - T_c) \qquad (3)$$

$a_0 > 0$ — теорія працює виключно біля точки к'юрі



Застосуємо умову рівноваги

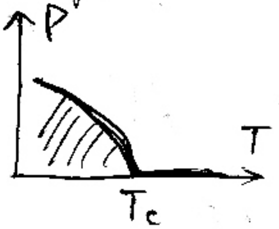
$$2a_0(T - T_c)P_z + 4BP_z^3 = 0$$

$$P_z = 0 \Rightarrow \qquad a_0(T - T_c) + 2BP_z^2 = 0 \qquad (4)$$

(5) $P_z^0(T) = \pm\sqrt{\dfrac{a_0(T_c - T)}{2B}}$ — розв'язок рівноважний

В умовах теорії Г-Л $\Rightarrow B = const$

± — напрямки поляризації, тому надалі не будемо їх писати

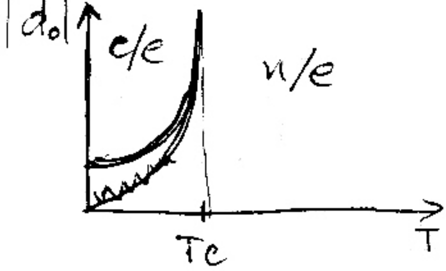


Отримали те, що дає експеримент

(6) $\Delta P_z = d_0 \cdot \Delta T$

$$\alpha_0 = \lim_{\Delta T\to 0} \frac{\Delta P_z}{\Delta T} = \frac{\partial P_z}{\partial T} \quad (7)$$

$$\alpha_0(T) = \sqrt{\frac{a_0}{2B}} \cdot \frac{(-1)}{2\sqrt{T_c-T}} \quad (8)$$ Піроелектричний коефіцієнт



Теплоємність

$$C_{\tilde P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\tilde P} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{\tilde P} \quad (9)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\tilde P}$$

Область $T > T_c$ – параелектрична обл.

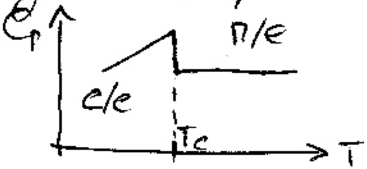
$P_z = 0$; $C^0_{\tilde P} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{\tilde P}$ (10)

$T < T_c$ – с/е , $P_z \neq 0$

$C^0_{\tilde P} = C^0_{\tilde P} + \frac{a^2 T}{2B}$ (13)

Ф-ли (1),(3),(5) $\quad G(T) = G_0 - \frac{a_0^2 (T-T_c)^2}{4B}$ $(T<T_c)$ (12)

Висновки: в точці Кюрі – теплоємність змін. стрибком.



Ф-ла (12) справедлива не завжди, а в $(T<T_c)$
Сегнетоелектр. еф. вигідний енергетично

10.05.2005

Фазові переходи

Класифікація з точки зору потенціалу Гібса $G(T,P)$

— якщо $\frac{\partial G}{\partial T}$ чи $\frac{\partial G}{\partial P}$ має розрив — фазовий перехід першого роду

Введемо $C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$ (1)

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)$$

— якщо одна з величин C_P, α, β має розрив — фаз. перехід другого роду.

Розглянемо сегнетоелектрики

$$G(T) = G_0(T) + AP_z^2 + BP_z^4 \qquad (2)$$

$$A(T) = a_0(T - T_c), \quad B = const$$

$$A < 0, \quad T < T_c$$

$$P_0(T) \simeq \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{2B}}$$

$$G(T) = G_0(T) - \frac{a_0^2(T_c - T)^2}{4B}, \text{ при } T < T_c \text{ —}$$

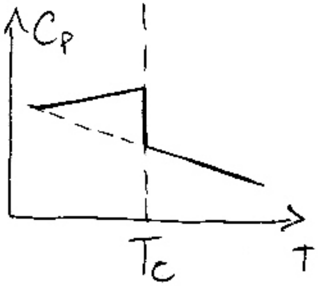
сегнетоелектрична фаза

$T > T_c$ — параелектрична фаза

$$G(T) = G_0(T)$$

Для параелектричної фази: $C_p^0 = -T\left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right)_p$ (6)

В сегнетоелектр. фазі: $C_p = C_p^0 + \frac{a_0^2 T}{2B}$ (7)



$$\Delta C_p = \frac{a_0^2 T_c}{2B} \quad (8)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S_0 + a_0 P_z^2 + \left[2AP_z + 4BP_z^2\right]\frac{\partial P_z^{\#}}{\partial T} \quad (9)$$

Порівняємо $S(T_c - 0)$ і $S(T_c + 0)$.

Виконуючи перетворення $S(T_c - 0) = S(T_c + 0)$

$\Delta Q = TdS\Big|_{T=T_c} = 0$ (11) – Стрибок теплоти відсутній

Електричні властивості сегнетоелектриків із фазовими переходами II-го роду

$$W = -(\vec{p}\cdot\vec{E}) = -p_z \cdot E_z \quad (1)$$

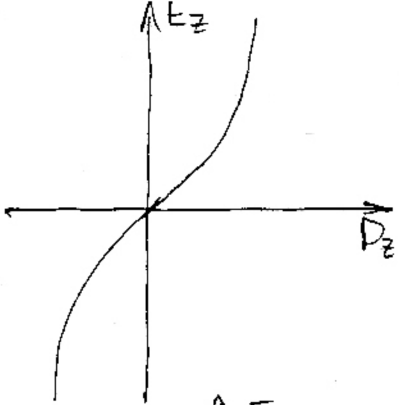
$$G(T) = G_0(T) + AP_z^2 + BP_z^4 - P_z E_z \quad (2)$$

Умова рівноваги $\frac{\partial G}{\partial P_z} = 0$ (3)

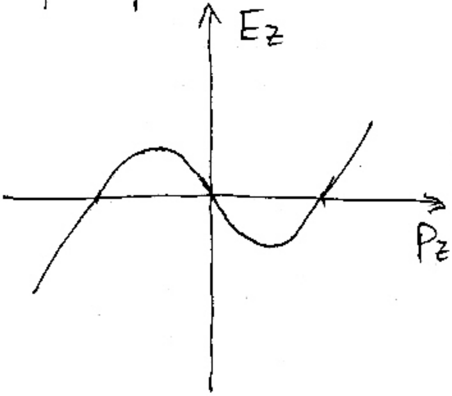
$$\frac{\partial G}{\partial P_z} = 2AP_z + 4BP_z^3 - E_z = 0 \quad (4)$$

Фактично отримали залежність $P_z(E_z)$

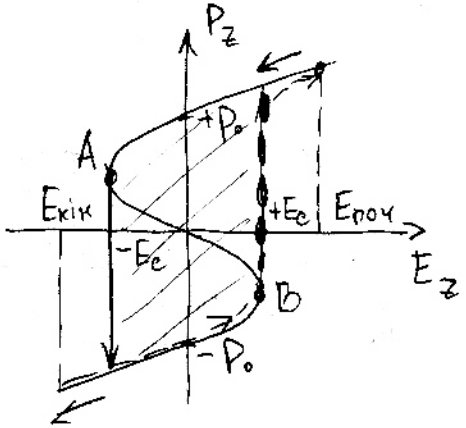
Формально розглядаємо залежність $E_z(P_z)$



A > 0 — параелектрична фаза



⇒



Отримали петлю гістерезису

Ділянка AB — метастабільний стан

E_c — . . . . поле. В цій точці:

$\frac{\partial E_z}{\partial P_z} = 0$ (6) $\quad \cancel{2}A + \overset{6}{\cancel{12}} B P_z^2 = 0$ (7) $\Rightarrow P_z(E_c)$

Підставляємо в р-ня (4) і знаходимо E_c. $P = \chi E$ — поляризація в залежності від поля

$P_z = P_0 + \Delta P(E)$ (8) для сегнетоелектрика

За умови $|\Delta P| \ll P_0$ (9)

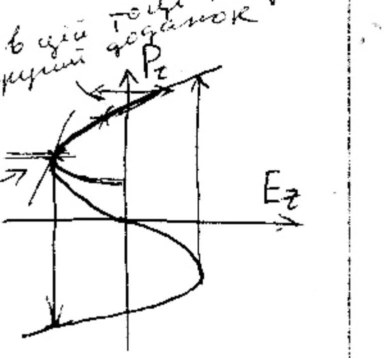
$\Delta P = \chi E$ (10) – індукована частина

$T > T_c$ – параелектрична фаза

$A > 0 : \quad 2A \Delta P_z = E_z$

$$\Delta P_z = \frac{1}{\underbrace{2A}_{\chi}} E_z \qquad (11)$$

17.05.2005



$$P_z = \overset{(P_z^0)}{\chi} E_z + \chi^{(2)}(E_z)^2 + \dots$$

у цій точці цей несуттєвий додаток

$\cancel{P_z(E_z)}$

$|E_z| < 1000 \frac{V}{cm}$

$$P_z = P^0(T) + \Delta P_z(E_z, \cancel{T})$$

$$E_z(P_z) = 2AP_z + 4BP_z^3 \qquad (5)$$

$$\chi(T > T_c) = \frac{1}{2a_0(T - T_c)} \qquad (6)$$

Тепер розглянемо сегнето $T_c < T$

$$E_z = 2a_0(T - T_c)(P_z^0 + \Delta P_z) + 4B(P_0 + \Delta P)^3 =$$

$$= \cancel{2a_0(T - T_c)(P_z^0 + \Delta P_z) +}$$

$$= 2a_0(T - T_c)P_z^0 + 4B(P_z^0)^3 + 2a_0(T - T_c)\Delta P_z +$$

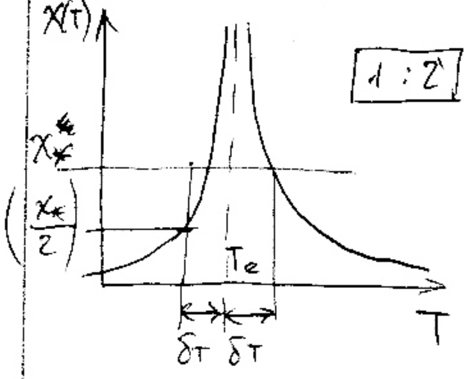
$$+12B(P_z^0)^2\Delta P_z + \cancel{((\Delta P)^2, (\Delta P)^3)} \quad (7)$$

$$P_z^0 = \pm\sqrt{\frac{a_0(T-T_c)}{2B}}$$

$$E_z = 4a_0(T_c - T)\Delta P_z$$

$$\Delta P_z = \chi E_z = \frac{1}{4a_0(T_c-T)} E_z$$

$$\chi(T-T_c) = \frac{1}{4a_0(T_c-T)} \quad (9)$$



Закон Кюрі-Вейса

Закон Кюрі $\chi \sim \frac{1}{T}$