Невзаимодействующие системы!

Идеальный газ (классический)

N частиц области $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^D$ объема $|\mathcal{D}| = V$.

Микросостояние:

$$\sigma = (q, p) = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \subset \Gamma = \mathcal{D} \times \mathbb{R}^{DN}$$

фазовое пространство

N частиц в области $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^{DN}$, $|\mathcal{D}| = V$.

$$d\mu_0 = \frac{dp^{DN}\, d^{DN}q}{N! \cdot h^{ND}}$$ – референтная мера на фазовом простр.

Ф-я Гамильтона:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \vec{p}^{\,2}$$

Микроканонический ансамбль.

$\Gamma \supset \Gamma(U) = \{ \sigma \in \Gamma : \mathcal{H}(\sigma) \in [U, U+\Delta U] \}$, $\Delta U \ll U$

$$d\mu(\sigma) = \frac{d\mu_0(\sigma) \cdot \mathbb{1}(\sigma \in \Gamma(U))}{\mu_0(\Gamma(U))}$$

Энтропия: $S = \ln \mu_0(\Gamma(U))$

$\Gamma(U)$ – шаровый слой DN-мерного шара с радиусом:

$$R \in [\sqrt{2mU}, \sqrt{2m(U+\Delta U)}) \simeq [\sqrt{2mU}, \sqrt{2mU}(1+\tfrac{\Delta U}{2U})]$$

$$\mu_0(\{\sigma : \mathcal{H}(\sigma) \in [U, U+\Delta U]\}) =$$

$$= \frac{V^N}{N!} S_{DN-1} \left(\sqrt{2mU}\right)^{DN} \frac{\Delta U}{U} \ominus$$

$$S_{n-1} = \frac{n \pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}$$ – площадь $(n-1)$-мерной сферы

$$\ominus \frac{V^N \pi^{\frac{DN}{2}} (2mU)^{\frac{DN}{2}}}{N! \left(\frac{DN}{2}\right)!} \frac{\Delta U}{2U}$$

$$\mu_0(\Gamma(U)) \approx \left[\frac{Ve}{N}\cdot\left(\frac{\sqrt{e\pi 4mU}}{h\sqrt{N}}\right)^D\right]^N \cdot O\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$S \simeq N\left(\ln\frac{V}{N}+1\right) + N\left[D\ln\frac{\sqrt{4\pi mU}}{h\sqrt{N}} + \frac{D}{2}\right] + O\left(\ln\frac{\Delta U}{U}\right)$$

Ур-я состояния:

1) Калорическое

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{ND}{2}\frac{1}{U} \Rightarrow U = ND\frac{T}{2}$$

Теорема о равнораспределении:

В невзаимодействующей системе на каждую степень свободы приходится энергия $u = \frac{T}{2}$!

Противоречит 3-му началу!

2) Термическое:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{N}{V} \Rightarrow pV = NT$$ - закон Менделеева-Клапейрона

3) Химическое:

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{S}{N} - \left(1 + \frac{D}{2}\right)$$

Канонический ансамбль

$$dP^c_{T,N,V}(\sigma) = \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{T}}}{Z^c_{T,N,V}} d\mu_0(\sigma)$$

Статсумма:

$$Z^c_{T,N,V} = \int_\Gamma e^{-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{T}} d\mu_0(\sigma)$$

Своб. энергия:

$$F(T,N,V) = -T \ln Z^c_{T,N,V}$$

$$\langle f(\sigma)\rangle = \int_{\Gamma} f(\sigma)\, d\mathbb{P}^{c}_{T,N,V}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial (T \ln Z)}{\partial T} = \ln Z + T\frac{\partial \ln Z}{\partial T} =$$

$$= \ln Z + T\,\frac{\int \left(+\frac{1}{T^2}\mathcal{H}(\sigma)\right) e^{-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{T}}\, d\mu_0(\sigma)}{Z} =$$

$$= -\frac{1}{Z}\int \left(-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{T} - \ln Z\right) e^{-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{T}}\, d\mu_0(\sigma) =$$

$$= -\left\langle \ln \frac{d\mathbb{P}^{c}}{d\mu_0} \right\rangle_{\mathbb{P}^{c}_{T,N,V}}$$ – энтропия Гиббса–Шэннона

$$U = \langle \mathcal{H}(\sigma)\rangle_{\mu^c} = \frac{\partial(-F/T)}{\partial\left(-\frac{1}{T}\right)} = -T^2\left(\frac{\partial F}{\partial T}\frac{1}{T} - \frac{F}{T^2}\right)$$

$$= F - TS$$

$$Z_{T,N,V} = \int e^{-\frac{\mathcal{H}(\sigma)}{T}} d\mu_0(\sigma) =$$

$$= \int_{\mathbb{R}^{DN} \times \Omega^N} e^{-\frac{1}{2mT}\sum_i \vec{p}_i^{\,2}} \frac{d^{DN}p \, d^{DN}q}{N! \, h^{ND}} =$$

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mT}x^2} dx \right)^{DN} =$$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi T m}}}$$

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi m T}}{h} \right)^{DN} = \frac{V^N \lambda^{-DN}}{N!}$$

$$F = -T \ln Z = -TN\left[\ln V - D \ln \lambda\right] - T \ln N!$$

$$\simeq -TN\left[\ln \frac{V}{N} - D \ln \lambda + 1\right]$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = +N\left[\ln \frac{V}{N} - D \ln \lambda + 1 + \frac{D}{2}\right]$$

$$U = F + TS = \frac{ND}{2} \cdot T$$

Большой канонический ансамбль

$$dP^{GC}_{T,\mu,V}(\sigma) = \frac{e^{-\frac{H(\sigma)-\mu N}{T}}}{Z^{GC}_{T,\mu,V}}\, d\mu_0(\sigma)$$

$$Z^{GC}_{T,\mu,V} = \sum_{N\geq 0} z^N Z^{C}_{T,N,V} =$$

$$= e^{zV\lambda^{-D}}$$

$$\left.\begin{aligned} \Omega_{T,\mu,V} &= -pV = -zV\lambda^{-D}\cdot T \\ N &= -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = V\lambda^{-D}\cdot z \end{aligned}\right\} \Rightarrow pV = NT$$

$$\rightarrow \underline{z = \rho\lambda^{D}}$$

$$S = -\left\langle \ln \frac{dP^{GC}}{d\mu_0} \right\rangle = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}$$

Переход от большого. кан. ансамбля к каноническому!

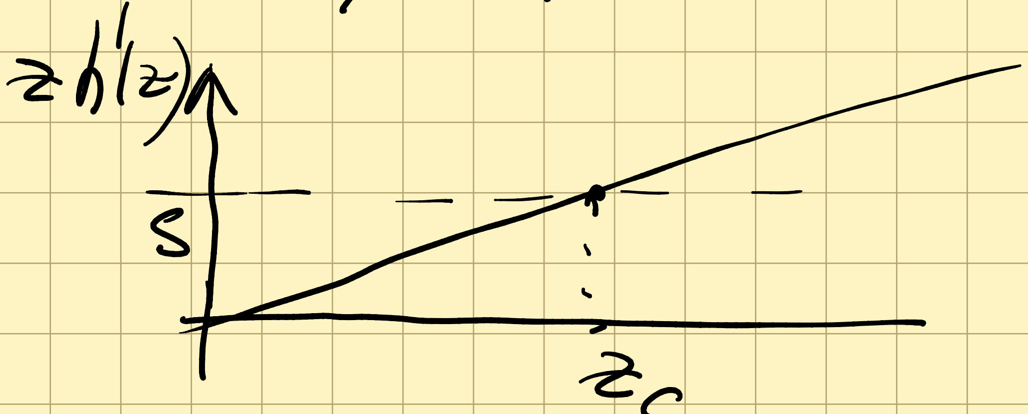
$$Z^{c}_{T,N,V} = \oint \frac{Z^{gc}_{T,\ln z,V}}{z^{N+1}} \frac{dz}{2\pi i} =$$

$$= \oint e^{\overbrace{V\left(z\lambda^{-D} - \rho \ln z\right)}^{h(z)}} \frac{dz}{2\pi i z}$$

Метод перевала:

$$\frac{d\,h(z)}{dz} = 0 \qquad \lambda^{-D} = \frac{\rho}{z_c} \qquad z_c = \rho\lambda^{D}$$

Граф. решение:



Все три ансамбля дают один и тот же результат!

Квантовый идеальный газ.

Задача о раскладывании шаров по ящикам (частиц по уровням)

Дано: M уровней с энергиями $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_M$ и N частиц.

На уровне может находиться

1) $n_i \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ — бозоны

2) $n_i = 0, 1$ — фермионы

Задача описать термодинамику в пределе $N, M \to \infty$, $N/M \to s$.

Рассмотрим б.к. ансамбль.

1) Бозоны

$$Z^{ac}_{T,\mu,M} = \sum_{n_1,\dots,n_M=0}^{\infty} e^{-\sum_i \frac{n_i(\varepsilon_i-\mu)}{T}} = \prod_i \frac{1}{1-e^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{T}}}$$

Сумма сходится при $|e^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{T}}| < 1$

$$-pV = \Omega = -T \ln Z = +T \sum_i \ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}\right)$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = +\sum_i \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}} =$$

$$= \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} - 1}$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} - 1}$$ - распр-д Бозе

Для фермионов:

$$\Omega = -T \sum_i \ln\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}\right)$$

$$\langle N \rangle = \sum_i \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}} = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} + 1}$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} + 1}$$ - р-е Ферми.

Частные случаи:

1) $\varepsilon_1 = \ldots = \varepsilon_M = \varepsilon$ $\quad \varepsilon - \mu > 0$

пусть $\varepsilon = 0 \Rightarrow$ ансамбль существует при $\varepsilon - \mu > 0$

$$\Omega = M \ln (1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon}{T}}) \qquad e^{\frac{\mu}{T}} = z \quad |z| < e^{\frac{\varepsilon}{T}}$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{M z e^{-\varepsilon/T}}{1 - z e^{-\varepsilon/T}} \Rightarrow z = \frac{\mathcal{S}}{1+\mathcal{S}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{T}}$$

$$p = +T \ln (1 + \mathcal{S})$$

$$U = \sum \langle n_i \rangle \varepsilon_i = \varepsilon \cdot N$$

Канонический ансамбль

$$Z^{c}_{T,N,M} = \oint \frac{(1 - z e^{-\frac{\varepsilon}{T}})^{-M}}{z^N} \frac{dz}{2\pi i z} =$$

$$\oint e^{M h(z)} \frac{dz}{2\pi i z}, \text{ где } \quad)$$

$$h(z) = -\ln (1 - z e^{-\frac{\varepsilon}{T}}) - \mathcal{S} \ln z$$

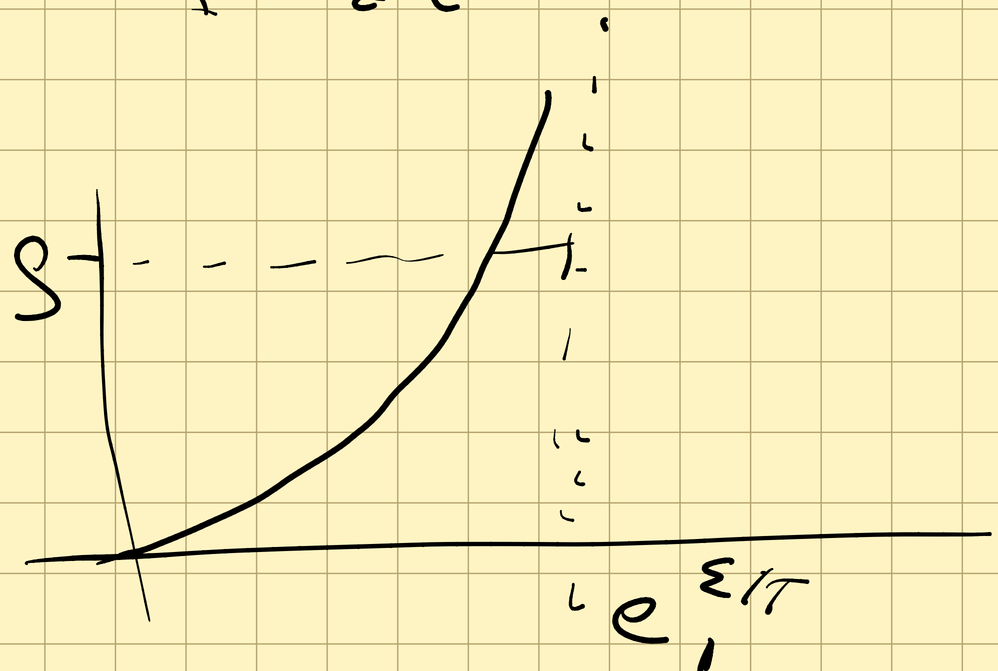
$$z h'(z) = 0$$

$$+ \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}} z}{1 - z e^{-\varepsilon/T}} = S$$

$h(z) = f(z) - S \ln z$

$f(z)$ - ряд в $z=0$

$z h'(z) = z f'(z) - S = 0$



Если ряд $f(z)$ расходится в $z = R$ - радиус сходимости, то решение перевального ур-я есть.

2) Пусть $0 = \varepsilon_1 < \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \dots = \varepsilon_M = \varepsilon$

$$\Omega = T\left[(M-1)\ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z\right) + \ln(1-z)\right]$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{(M-1)\, e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z} + \frac{z}{1-z}$$

При $N, M \to \infty$ $N/M = \rho$

$$\rho = \frac{\left(1 - \frac{1}{M}\right) e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z} + \frac{1}{N}\,\frac{z}{1-z}$$

$\frac{z}{1-z} = \langle n_0 \rangle$ – число частиц в основном состоянии.

если $|z| < 1 \Rightarrow$ при $M, N \to \infty$

$$\rho = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z}$$ так же как

при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots$, т.е. $\rho < \rho_c = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}}}{1 - e^{-\varepsilon/T}}$

и $\Omega = MT \ln(1+\rho)$

Для того чтобы получить $\rho > \rho_c$, нужно, чтобы было: $z = 1 - O\left(\frac{1}{N}\right)$,

т. е. $\langle n_0 \rangle = O(M)$

$$N = M\rho_c + \langle n_0 \rangle$$

$$-p = \frac{\Omega_{T,\mu,M}}{M} \to \frac{\Omega_{T,0,M}}{M} = T \ln(1+\rho)$$

Большой канонический ансамбль в термопределе не существует при $z > 1 \Leftrightarrow \rho > \rho_c$.

Канонический ансамбль:

$$Z^c_{T,N,M} = \oint \frac{e^{Mh(z)}}{z^N} \frac{z}{1-z} \frac{1-e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z}{e^{-\frac{\varepsilon}{T}}z} \frac{dz}{2\pi i\, z}$$

Седловая точка $z_c = \frac{\rho}{1+\rho} e^{\frac{\varepsilon}{T}}$,

при $z_c < 1$: $Z^c_{T,N,M} \simeq \frac{e^{Mh(z_c)}}{z_c^N} \cdot \frac{\rho_c}{\rho}$

при $z_c > 1$ вклад полюса

$$Z^{c}_{T,V,M} = \frac{e^{Mh(z_c)}}{z_c^{M}}\,\frac{s_c}{S} + p_c\, e^{Mh(1)} =$$

$$= s_c\, e^{Mh(1)}\left(1 + O(e^{-cM})\right), \text{ т.к. } h(z_c) < h(1).$$

Идеальный Бозе-газ.

Б.к. ансамбль: $T, V, z = e^{\frac{\mu}{T}}$

Уровни энергии: $\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$

Суммирование по ячейкам фазового пространства: $\sum \to \int \frac{d^D p \, d^D q}{h^D}$

Большой терм. потенциал $\Omega = -pV$

$$\Omega = +T \sum_i \ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}} \cdot z\right) =$$

$$= T \int \frac{d^D p \, d^D q}{h^D} \ln\left(1 - e^{-\frac{p^2}{2mT}} z\right)$$

$$= \frac{TV \cdot S_{D-1}}{h^D} \int_0^\infty p^{D-1} dp \ln\left(1 - e^{-\frac{p^2}{2mT}} z\right)$$

$$= \frac{DTV \pi^{D/2} (2mT)^{D/2}}{\left(\frac{D}{2}\right)! \, h^D \, 2} \int_0^\infty x^{\frac{D}{2}-1} dx \ln\left(1 - e^{-x} z\right)$$

Давление:

$$pV = \frac{TV}{\lambda^D \cdot \left(\frac{D}{2}\right)!} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{D}{2}} e^{-x} z}{1 - e^{-x} z} dx$$

Число частиц:

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}} z}{1 - z e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}}} =$$

$$= \int \frac{d^D p \, d^D q}{h^D} \frac{e^{-\frac{p^2}{2mT}} z}{1 - z e^{-\frac{p^2}{2mT}}} =$$

$$= \frac{(2mT)^{\frac{D}{2}} V \cdot S_{D-1}}{h^{\frac{D}{2}}} \int dx \cdot x^{\frac{D}{2}-1} \frac{e^{-x} z}{1 - e^{-x} z} =$$

$$= \frac{D V}{2\lambda^D \left(\frac{D}{2}\right)!} \int dx \frac{x^{\frac{D}{2}-1} e^{-x} z}{1 - e^{-x} z}$$

Внутренняя энергия:

$$U = \langle H(\sigma) \rangle = \sum \langle n_i \rangle \varepsilon_i = \int \frac{d^D p \, d^D q}{h^D} \frac{p^2}{2m} \frac{z e^{-\frac{p^2}{2mT}}}{1 - z e^{-\frac{p^2}{2mT}}}$$

$$= \frac{D V T}{2\lambda^D \left(\frac{D}{2}\right)!} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{D}{2}} e^{-x} z}{1 - e^{-x} z} dx = \frac{D}{2} P$$

Введем функцию:

$$g_\alpha(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1} z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} dx =$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{n=0}^\infty \int_0^\infty x^{\alpha-1} z^n e^{-nx} dx =$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{n=0}^\infty \frac{z^n}{n^\alpha} \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-x} dx =$$

$$= \sum_{n=0}^\infty \frac{z^n}{n^\alpha} := Li_\alpha(z) \text{ — полилогарифм}$$

$Li_\alpha(z)$ - сходится при $|z| < 1$.

Тогда

$$(*)\ p = \frac{T}{\lambda^D} g_{\frac{D}{2}+1}(z) = \frac{Z}{D} \ \text{и}$$

$$(**)\ \frac{N}{V} = \rho = \frac{1}{\lambda^D} g_{\frac{D}{2}}(z)$$

При $\frac{D}{2} \leq 1$ $\quad g_{\frac{D}{2}}(z) \xrightarrow[z \to 1]{} \infty$

Поэтому $(**)$ имеет решение

$z = z(\rho)$ при любом $\rho \in [0, \infty)$.

Его нужно подставить в $(*)$

Конденсация Бозе-Эйнштейна

При $\frac{D}{2} > 1$ $\quad g_{\alpha}(z) \xrightarrow[z \to 1]{} g_{\alpha} < \infty$.

Тогда $(**)$ имеет решение

только при $\rho \leq \rho_c = \frac{1}{\lambda^D} g_{\frac{D}{2}}(1)$.

При $\rho > \rho_c$ будем иметь.

$\langle n_{p=0} \rangle = (\rho - \rho_c) V$ – макровеличина

$$\rho = \frac{\langle n_0 \rangle}{V} + \frac{1}{\lambda^D} g_{\frac{D}{2}}(1)$$

$$P = \frac{T}{\lambda^D} g_{D/2+1}(1) = \frac{2}{D} u$$

Когда плотность достигает критического значения ρ_c, происходит образование новой фазы — конденсата:

макроскопическая доля частиц выпадает в состояние с нулевым импульсом,

$$\langle n_0 \rangle = N(\rho - \rho_c)$$

что гарантирует сохранение плотности ρ_c в остальной части фазового пространства.

Критическая плотность ($T=\mathrm{const}$):

$$\rho_c = \frac{1}{\lambda^D} g_{D/2}(1) \sim T^{D/2}$$

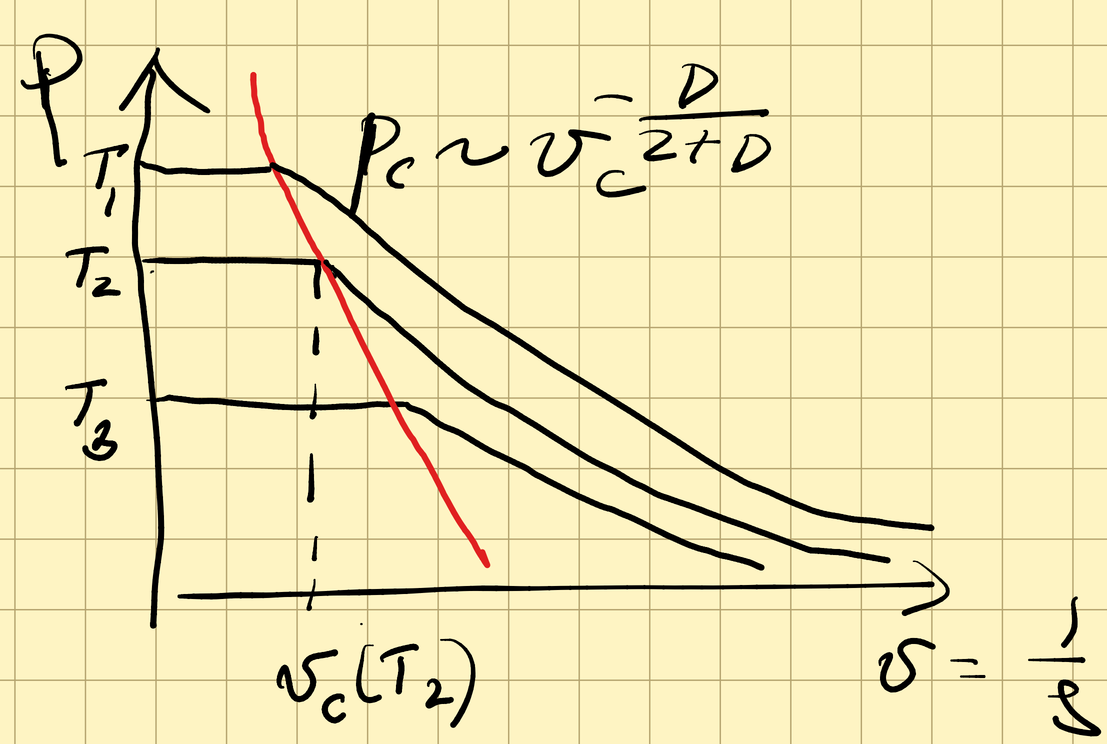
Критическое давление ($T=\mathrm{const}$):

$$P_c = \frac{T}{\lambda^D} g_{\frac{D}{2}+1}(1) \sim T^{D/2+1}$$

При $T=\mathrm{const}$, $\rho > \rho_c \Rightarrow P = P_c$

Линия фазового перехода на v-p диаграмме:

$$P_c \sim \rho_c^{\frac{2}{D}\left(1+\frac{D}{2}\right)} = v_c^{-\frac{D}{2+D}}$$



Критическая плотность при заданной температуре: $\rho_c = \frac{1}{\lambda^D} g_{\frac{D}{2}}(1)$

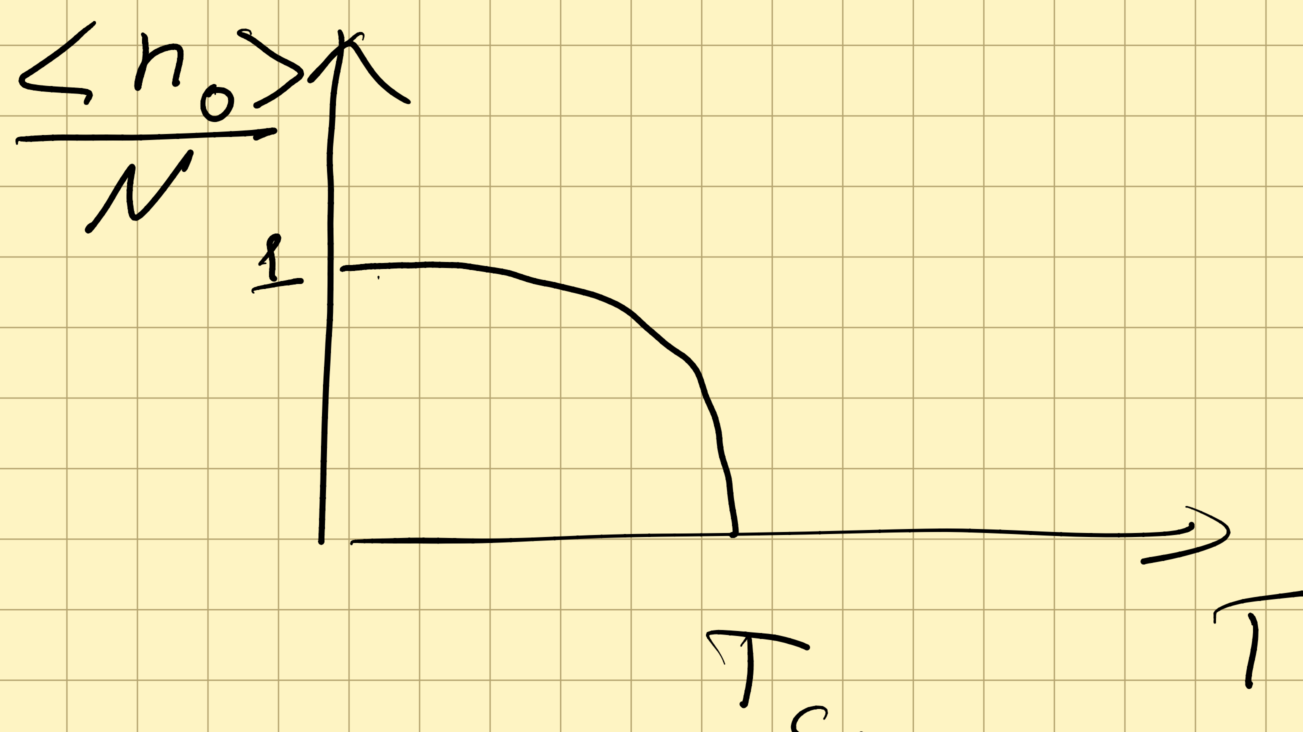
Соотношение плотности и крит. температуры:

$$\rho = \frac{1}{\lambda_c^D} g_{\frac{D}{2}}(1) \Rightarrow T_c = \left(\frac{\rho}{g_{\frac{D}{2}}(1)}\right)^{\frac{D}{2}} \frac{1}{2\pi m}$$

Плотность конденсата при $T < T_c$:

$$\langle n_0 \rangle = (\rho - \rho_c)V = \rho V\left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right) = N\left(1 - \frac{\lambda_c^D}{\lambda^D}\right)$$

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{D}{2}}$$



Линия фазового перехода в
T-p плоскости

$$p_c = \frac{T_c}{x_c^D}\, g_{\frac{D}{2}+1}(1) \sim T_c^{\frac{D}{2}+1}$$