Εισαγωγή στην

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΠΟΛΛΩΝ ΒΑΘΜΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΜΑΝΕΣΗΣ



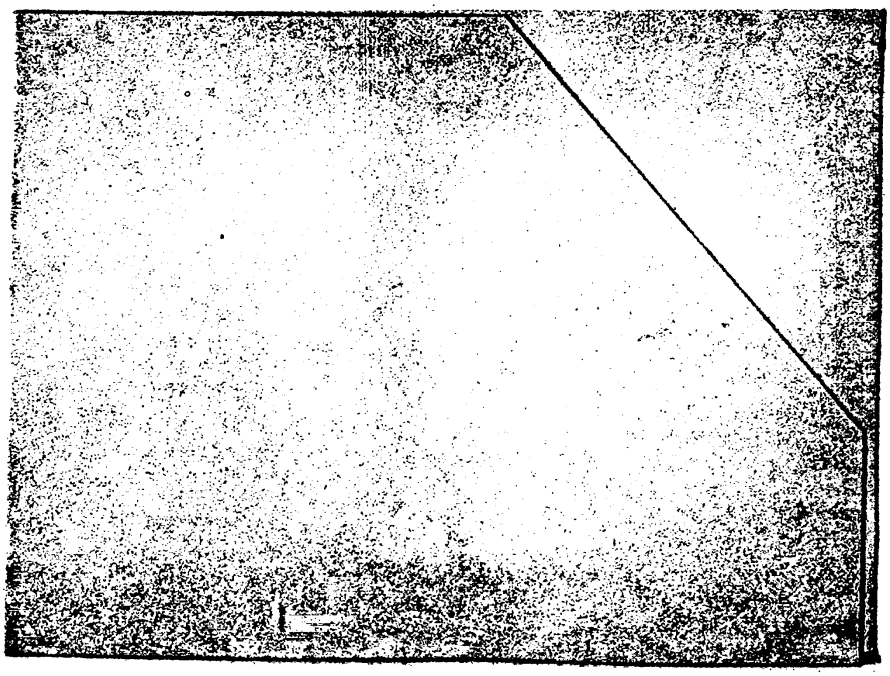
Β΄ ΕΚΔΟΣΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1996

ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Φ. Α.

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
026000073948



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

101/63

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
Βιβλιοθήκη
ΦΥΣΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

530.133
MAN

Εισαγωγή στην
ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ
ΠΟΛΛΩΝ ΒΑΘΜΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ

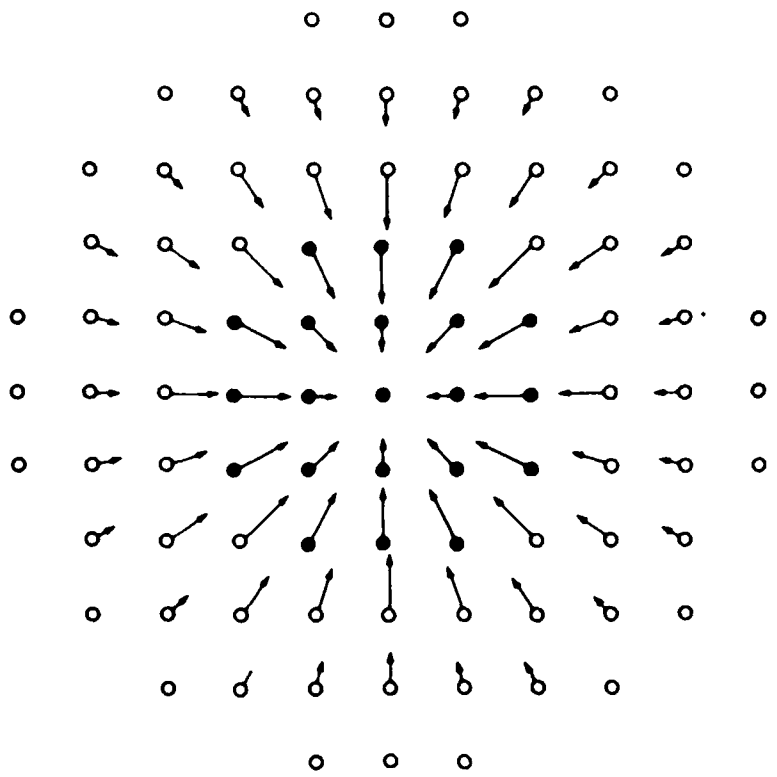
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εξώφυλλο : **Μια αυθόρμητη αλλαγή προσανατολισμού διπόλων**
– από την περιφέρεια προς το κέντρο –
λόγω μαγνητικής αλληλεπίδρασης Heisenberg.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εισαγωγή στην ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΠΟΛΛΩΝ ΒΑΘΜΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΜΑΝΕΣΗΣ



Β΄ ΕΚΔΟΣΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1996

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αφιερώνεται στους γονείς μου
Κυριάκο και Στυλιανή
Με Ευγνωμοσύνη

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 15

I

ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ - ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 19

2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ 23

Α. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ : ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ 24

Β. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ 28

1. ΑΠΛΑ ΦΥΣΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 30

i. ΜΟΡΙΟ ΣΕ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ 30

ii. ΜΟΡΙΟ ΣΕ ΚΥΒΙΚΟ ΔΟΧΕΙΟ 31

iii. ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΜΕ ΣΠΙΝ 1/2 ΣΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ 32

iv. ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟ 35

2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ 37

3. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ 39

4. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ HEISENBERG 41

5. ΤΑΥΤΟΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ : ΜΠΟΖΟΝΙΑ - ΦΕΡΜΙΟΝΙΑ 43

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ 47

Α. ΔΙΑΧΥΣΗ 49

1. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ 50

2. ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ 51

i. ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ - ΛΥΣΗ 51

ii. ΚΑΤΑΛΗΚΤΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ 54

Β. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ 56

1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ 56

i. ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ 56

α. Απλό Ρευστό 57

β. Διαφορικά Καταστατικών Μεταβλητών 59

γ. Εκτατικότητα 62

ii. ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ 63

iii. ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ 64

α. Διατύπωση 64

β. Απλές Εφαρμογές 66

iv. ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ 67

α. Ισοδύναμες Διατυπώσεις 67

β. Μηχανή Carnot 69

γ. Απόλυτη Κλίμακα της Θερμοκρασίας 72

δ. Εντροπία 74

v. ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ 77

2. ΓΕΝΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 78

i. ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΙΙΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ 78

ii. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ 79

iii. ΣΧΕΣΕΙΣ MAXWELL 85

iv. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ 86

3. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ 90

i. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ 90

ii. ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΑΠΛΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ 91

α. Αξίωμα Le Chatelier 91

β. Γεωμετρική Αναπαράσταση 95

4. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΩΝ ΦΑΣΕΩΣ 97

i. ΤΥΠΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ PVT 97

ii. ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ BMT 103

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

___II
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

4. ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ 109

Α. ΕΞΙΣΩΣΗ MASTER 111

1. ΣΤΟΧΑΣΤΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ 111

i. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ 113

ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ - ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 115

2. ΓΕΝΙΚΗ ΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ MASTER 117

Β. ΙΣΟΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ 123

5. ΑΠΟΜΟΝΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 125

Α. ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ 125

1. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ 126

2. ΛΕΠΤΟ-ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ 127

Β. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ 128

1. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ 128

2. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ 129

Γ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 131

1. ΙΔΑΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ 131

2 ΤΕΛΕΙΟ ΚΛΑΣΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ 133

i. ΜΟΝΑΔΙΚΟ ΜΟΡΙΟ ΣΕ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟ ΚΥΒΟ 133

ii. ΠΛΗΘΟΣ ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΟΡΙΩΝ 135

3. ΤΕΛΕΙΟ ΗΜΙΚΛΑΣΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ - ΠΑΡΑΔΟΞΟ GIBBS 137

4. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ EINSTEIN 138

i. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - ΑΡΜΟΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 138

ii. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - ΑΡΜΟΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 143

iii. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ - ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ EINSTEIN 144

6. ΘΕΡΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 147

Α. ΚΑΤΑΝΟΜΗ BOLTZMANN 147

1. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ 147

2. ΕΞΙΣΩΣΗ MASTER ΓΙΑ ΘΕΡΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 150

Β. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ 151

Γ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 153

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1. ΙΔΑΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΗΣ 153
2. ΤΕΛΕΙΟ ΚΛΑΣΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ 156
i. ΜΟΝΑΔΙΚΟ ΜΟΡΙΟ 156
ii. ΠΛΗΘΟΣ ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΟΡΙΩΝ 157
iii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL - BOLTZMANN 157
3. ΘΕΡΜΙΚΟ ΦΩΣ 159
i. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ 159
ii. ΚΒΑΝΤΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ 162
iii. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ - ΤΥΠΟΣ ΤΟΥ PLANCK 163
4. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ DEBYE 164
Δ. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ 169
1. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ 169
2. ΘΕΩΡΗΜΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ 170
3. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΥ 171
Ε. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΙ ΤΕΛΕΣΤΕΣ 173
1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ 173
i. ΚΑΝΟΝΙΚΟΣ ΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ 174
ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΣ ΤΕΛΕΣΤΗΣ BOLTZMANN 176
α. Αναπαράσταση Ενέργειας 176
β. Αναπαράσταση Θέσης 177
γ. Ελεύθερο Θερμικό Σωματίδιο 177
2. ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑ 179
3. ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ GREEN 182
i. ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ 182
ii. ΔΕΣΜΙΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ 182
4. ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ 183
i. ΑΝΑΔΡΟΜΙΚΗ ΣΧΕΣΗ 183
ii. ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΙΚΟ ΑΝΑΠΤΥΓΜΑ 183
ΣΤ. ΜΕΤΑΒΛΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 185
1. ΜΕΓΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ 185
2. ΘΕΩΡΗΜΑ BOGOLIUBOV 186

7. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ 191
Α. ΚΛΑΣΣΙΚΟ ΟΡΙΟ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ 191
1. ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ 191

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΠΡΩΤΗ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΔΙΟΡΘΩΣΗ 196
3. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ 197
Β. ΓΕΝΙΚΑ ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ 198
1. ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΟ ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ 198
2. ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ 199
3. ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΧΥΡΟΤΗΤΑΣ 200
Γ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 200
1. ΝΟΜΟΣ DULONG - PETIT 200
2. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ 201
3. ΙΣΧΥΡΟΤΗΤΑ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ 202
4. ΙΣΧΥΡΟΤΗΤΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ 203

8. ΑΝΟΙΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 205
Α. ΚΑΤΑΝΟΜΗ GIBBS 205
1. ΜΕΓΑΛΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ 205
2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ 208
3. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ 208
Β. ΙΔΑΝΙΚΑ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 210
1. ΕΙΔΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ 210
i. ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΟΤΗΤΑ ΘΕΣΕΩΣ 211
ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL - BOLTZMANN 211
iii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ BOSE - EINSTEIN 212
iv. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI - DIRAC 212
2. ΑΕΡΙΟ MAXWELL - BOLTZMANN 213
3. ΤΕΛΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ 214
i. ΜΕΣΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΑΤΑΛΗΨΗΣ 215
ii. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ 216
iii. ΠΕΡΙΟΧΗ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ 218
iv. ΤΡΙΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ 219
Γ. ΤΕΛΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΜΠΟΖΟΝΙΩΝ 220
1. ΦΩΤΟΝΙΑ 220
i. ΕΞΑΝΑΓΚΑΣΜΕΝΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ EINSTEIN 221
ii. LASER 223
2. ΜΠΟΖΟΝΙΑ ΔΙΑΤΗΡΟΥΜΕΝΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ 224
i. ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ BOSE 225

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ 227
α. Πίεση 228
β. Εντροπία 229
γ. Θερμοχωρητικότητα 229
Δ. ΤΕΛΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΦΕΡΜΙΟΝΙΩΝ 230
1. ΠΙΕΣΗ ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ 230
2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ 231

III
ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΩΝ ΦΑΣΕΩΣ

9. ΚΡΙΣΙΜΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ 237
Α. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ 237
1. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ 237
2. ΚΡΙΣΙΜΟΙ ΕΚΘΕΤΕΣ 241
3. ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΤΗΤΑ 242
Β. ΜΟΝΤΕΛΟ ISING 244
1. ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ 244
2. ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ISING 246
i. ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ 246
α. Συνάρτηση Επιμερισμού 247
β. Θερμοχωρητικότητα 248
γ. Συναρτήσεις Συσχετισμού 249
ii. ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΣ ΣΕ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ 251
α. Πίνακας Μεταφοράς 251
β. Αυθόρμητη Μαγνήτιση 253
3. ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ISING 254
i. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΑΝΑΠΤΥΓΜΑ 254
ii. ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 257
Γ. ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΣΟΥ ΠΕΔΙΟΥ 261
1. ΑΥΤΟΣΥΝΕΠΗΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 261
2. ΜΕΤΑΒΛΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ 266
3. ΚΛΑΣΣΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ 269
Δ. ΘΕΩΡΙΑ LANDAU 271

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ LANDAU 272
2. ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ 274
3. ΜΑΓΝΗΤΗΣ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ 277

10. ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ 281
Α. ΥΠΕΡΡΕΥΣΤΟΤΗΤΑ 281
1. ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΚΡΙΤΗΡΙΟ LANDAU 281
2. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ BOGOLIUBOV 284
Β. ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ 291
1. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ 291
2. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ BCS 294
i. ΣΧΕΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ 294
ii. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΧΑΣΜΑΤΟΣ 301
α. Μέσος Αριθμός Ημισωματιδίων 301
β. Αυτοσυνεπής Εξίσωση 303
iii. ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΓΕΘΗ 304

IV
ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ 313
Α. ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΙΚΗ ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΕΞΙΣΩΣΗΣ MASTER 313
Β. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ LAPLACE 315
Γ. ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ FOCK - ΔΕΥΤΕΡΗ ΚΒΑΝΤΩΣΗ 318
1. ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΣΕ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ 318
2. ΤΑΥΤΟΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ 322
i. ΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ 323
ii. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 326

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ 331

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 361

ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ 365

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο αυτό, προϊόν μακροχρόνιας μελέτης και διδασκαλίας θεμάτων κβαντικής στατιστικής, απευθύνεται κυρίως σε προχωρημένους προπτυχιακούς και πρωτοετείς μεταπτυχιακούς φοιτητές Φυσικού Τμήματος.

Σκοπός του βιβλίου είναι η μεθοδική εισαγωγή στη θεωρητική φυσική συστημάτων με πολλά αλληλεπιδρώντα μικρο-συστατικά. Είναι δύσκολο να υπερτονίσει κανείς τη σημασία των συστημάτων αυτών, αφού σχεδόν κάθε πραγματικό φυσικό σύστημα (πυρήνας, άτομο, μόριο, κρύσταλλος, πλάσμα κ.λ.π.) ανήκει σε αυτή την κατηγορία.

Η παρουσίαση του θέματος ακολουθεί τρία στάδια.

• Στο πρώτο στάδιο συνοψίζονται για λόγους αναφοράς και πληρότητας οι δύο ακραίες περιγραφές, μικροσκοπική - μακροσκοπική, κάθε φυσικού φαινομένου.

• Στο δεύτερο, θεμελιώνεται η στατιστική μέθοδος και εφαρμόζεται κυρίως σε ιδανικά κβαντικά συστήματα πολλών βαθμών ελευθερίας.

• Στο τελευταίο στάδιο αντιμετωπίζεται το δυσκολότατο πρόβλημα γνήσιων αλληλεπιδράσεων που οδηγούν σε φαινόμενα μετατροπών φάσεως, όπως ο σιδηρομαγνητισμός, η υπερρευστότητα και η υπεραγωγιμότητα.

Η συχνή χρήση επιλύσιμων μη σχετικιστικών μοντέλων αλληλεπίδρασης καθώς και η αποφυγή μεθόδων της κβαντικής θεωρίας πεδίου, πέραν του φορμαλισμού δεύτερης κβάντωσης και στοιχείων συναρτησιακής ολοκλήρωσης, εναρμονίζονται με τον εισαγωγικό χαρακτήρα του πονήματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι ασκήσεις που παρεμβάλλονται στο κείμενο αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα του και ο αναγνώστης παροτρύνεται φιλικά να προσπαθήσει να τις λύσει. Τα προβλήματα του συμπληρώματος έχουν δοθεί από τον συγγραφέα ως κατ' οίκον εργασίες ή τελικές εξετάσεις σε προπτυχιακούς ή μεταπτυχιακούς φοιτητές του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων μεταξύ των ετών 1980 και 1993.

Πολλές ευχαριστίες ανήκουν στην κ. Λ. Παπαφωτίκα για την επίπονη επεξεργασία του κειμένου, καθώς και στον κ. Κ. Τσέφο για τον επιμελή σχεδιασμό των σχημάτων.

Πεντηκοστή 1993 Ευάγγελος Κ. Μάνεσης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ Β΄ ΕΚΔΟΣΗΣ

Η παρούσα δεύτερη έκδοση της "Εισαγωγής στην Κβαντική Θεωρία Πολλών Βαθμών Ελευθερίας" αποτελεί ουσιαστικά μια βελτιωμένη ανατύπωση της προηγούμενης έκδοσης. Έγινε προσπάθεια να διορθωθούν οι αρχικές αβλεψίες, το κείμενο έχει εμπλουτισθεί σε αρκετά σημεία και έχουν προστεθεί μερικές ασκήσεις.

Χριστούγεννα 1995 Ε. Κ. Μ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

___I

ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ-ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το τυπικό πρόβλημα μιας θεωρίας πολλών βαθμών ελευθερίας είναι:

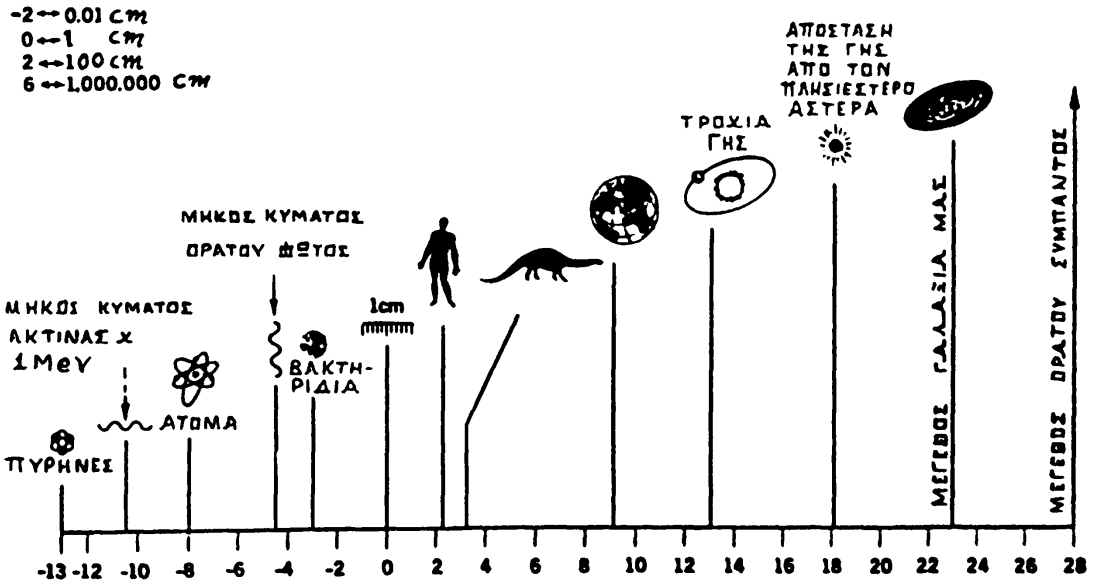
Κάποιο φυσικό σύστημα Σ_N αποτελείται από N (N>>1) μικροσκοπικά υποσυστήματα –μόρια, άτομα, ημισωμάτια, κ.λ.π.– που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αν είναι γνωστή αυτή η αλληλεπίδραση, να υπολογισθούν τα μετρήσιμα φυσικά μεγέθη του συστήματος.

Αυτό είναι το λεγόμενο πρόβλημα των N σωμάτων. Για να αντιληφθεί κανείς την ευρύτητα των εφαρμογών του προβλήματος αυτού αρκεί να ρίξει μια ματιά στο Σχήμα 1 [Swartz (1967)], όπου το μέγεθος μερικών χαρακτηριστικών Σ_N συγκρίνεται με τις διαστάσεις του ανθρωπίνου σώματος και του ορατού σύμπαντος.

Μέχρι τα μέσα περίπου του περασμένου αιώνα οι προσπάθειες για την κατανόηση της συμπεριφοράς ενός φυσικού συστήματος πολλών βαθμών ελευθερίας ακολουθούν δύο ανεξάρτητους δρόμους, τον θεωρητικό και τον εμπειρικό. Στην πρώτη περίπτωση επιδιώκεται η *μικροσκοπική* περιγραφή του Σ_N, που σημαίνει πλήρη λύση του μηχανικού προβλήματος των N συστατικών του. Στη δεύτερη περίπτωση το σύστημα περιγράφεται *μακροσκοπικά*, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η μικροσκοπική δομή του. Η πρώτη απόπειρα είναι τόσο εξιδανικευμένη και ακριβής που καταντάει στην πράξη ανεδαφική και ανεφάρμοστη όταν $N \geq 3$, όπως θα εξηγήσουμε πιο κάτω. Η δεύτερη μέθοδος δεν εφαρμόζεται όταν $N << 10^{23}$, και είναι τελείως φαινομενολογική. Δεν ικανοποιεί τον σύγχρονο φυσικό, γιατί αγνοεί τις βασικές αλληλεπιδράσεις των N σωματιδίων, ακόμη και την ίδια την ύπαρξή τους.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από τα μέσα του 19ου αιώνα εγκαινιάζεται στη φυσική μια *μέση* λύση στο πρόβλημα των N σωμάτων. Πρόκειται για τη μέθοδο της στατιστικής μηχανικής που γεφυρώνει το χάσμα μικροσκοπικής – μακροσκοπικής περιγραφής μέσω της έννοιας της *πιθανότητας*. Αν ο ιστορικός επιμένει να επιλέξει ως επινοητή της μεθόδου αυτής ένα και μόνον πρόσωπο, τις περισσότερες πιθανότητες συγκεντρώνει ο R. Clausius , τον οποίο ο J. Maxwell ονομάζει "κύριο ιδρυτή της κινητικής θεωρίας των αερίων" και ο J. Gibbs, "πατέρα της στατιστικής μηχανικής" – βλέπε Montroll (1963) για περισσότερες λεπτομέρειες.



Σχήμα 1. Το πεδίο εφαρμογών της θεωρίας συστημάτων με πολλούς βαθμούς ελευθερίας!

Όπως είναι γνωστό και σε μικρά παιδιά ακόμη που παίζουν απλά τυχερά παιχνίδια, η έννοια της πιθανότητας συνδέεται συνήθως με την *έλλειψη πληροφόρησης* για την ακριβή μηχανική κατάσταση ενός συστήματος. Ρίχνει κανείς ένα συμμετρικό νόμισμα στον αέρα και προσδιορίζει μόνο την πιθανότητα (=1/2) να εμφανισθεί "κορώνα" ή "γράμματα", γιατί αγνοεί την αρχική κατάσταση και τη δυναμική εξέλιξη του νομίσματος στον αέρα, οπότε δεν μπορεί να προβλέψει με απόλυτη σιγουριά (100%) ποιό από τα δύο ενδεχόμενα θα πραγματοποιηθεί.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το ίδιο ισχύει και για ένα πολυπλοκότερο φυσικό σύστημα Σ_N. Θεωρείστε π.χ. μια μακροσκοπική ποσότητα υδρογόνου μέσα σε ένα απομονωμένο δοχείο όγκου V. Γνωρίζουμε εμπειρικά ότι σε σύντομο χρονικό διάστημα, μεγαλύτερο πάντως από τον λεγόμενο *χρόνο χαλάρωσης*, το Σ_N θα καταλήξει σε μια μόνιμη και ευσταθή *μακροκατάσταση*, που ονομάζεται κατάσταση *θερμοδυναμικής ισορροπίας* (ΘΙ) και περιγράφεται από τρεις μακροσκοπικές – θερμοδυναμικές παραμέτρους: τον όγκο V, την πίεση P και τη θερμοκρασία T. Από μοριακής πλευράς αυτή η ποσότητα υδρογόνου είναι ένα μηχανικό σύστημα N μορίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και με τα τοιχώματα του δοχείου. Το πλήθος των μικροσκοπικών παραμέτρων που καθορίζουν τη μηχανική κατάσταση αυτού του συστήματος είναι της τάξεως του *αριθμού Avogadro* N_0 ($\sim 10^{23}$). Ένα τέτοιο όμως μηχανικό πρόβλημα είναι πρακτικά άλυτο, όχι μόνο λόγω των ανυπέρβλητων μαθηματικών δυσκολιών ($\sim 10^{23}$ βαθμοί ελευθερίας), αλλά κυρίως επειδή είναι ανθρωπίνως αδύνατο να καθορισθούν οι αρχικές και οριακές συνθήκες των εξισώσεων κίνησης της μηχανικής. Είναι επομένως αδύνατο να αποκτήσουμε τη μέγιστη πληροφόρηση για το Σ_N που επιτρέπουν θεωρητικά οι νόμοι της μηχανικής.

Η θερμοδυναμική εμπειρία από την άλλη πλευρά μας δίνει μόνον την τελείως περιορισμένη πληροφόρηση ότι το σύστημα Σ_N βρίσκεται στη μακροκατάσταση (V,P,T). Δεν προσδιορίζει ποιά ακριβώς μηχανική κατάσταση ακολουθεί το σύστημα καθώς εξελίσσεται με τον χρόνο, αφού σε μια συγκεκριμένη μακροκατάσταση (V,P,T) αντιστοιχούν πάρα πολλές μηχανικές καταστάσεις – ενδεχόμενα.

Στατιστική αντιμετώπιση του φυσικού συστήματος Σ_N σημαίνει ότι σε κάθε μικροσκοπικό ενδεχόμενο r αντιστοιχεί ένας αριθμός $p_r \in [0,1]$, που είναι η πιθανότητα εμφάνισής του. Στην κατάσταση ΘΙ απομονωμένου συστήματος η πιθανότητα p_r εξαρτάται μόνον από τις μακροσκοπικές παραμέτρους του συστήματος [βλέπε §5.A]. Στο απλό πείραμα με το νόμισμα, σε κάθε ένα από τα ενδεχόμενα "κορώνα" ή "γράμματα" αντιστοιχεί η πιθανότητα εμφάνισής του ($\approx 1/2$) που εξαρτάται μόνον από τη συμμετρικότητα του νομίσματος.

Πριν αρχίσει η λεπτομερής έκθεση της στατιστικής μεθόδου στο Κεφ. 4, κρίθηκε σκόπιμο να συνοψισθούν οι δύο ακραίες περιγραφές που την πλαισιώνουν. Έτσι, στο δεύτερο κεφάλαιο υπενθυμίζονται ορισμένες βασικές έννοιες της μηχανικής – κλασσικής και κβαντικής – που οριοθετούν τα θεμέλια της στατιστικής μηχανικής. Στο τελευταίο κεφάλαιο του πρώτου μέρους

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά της μακροσκοπικής εμπειρίας, η επεξήγηση των οποίων είναι το επιδιωκόμενο επιστέγασμα κάθε κβαντικού μοντέλου πολλών βαθμών ελευθερίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

2

ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Με τον όρο "μικροσκοπική περιγραφή" εννοούμε την πλήρη περιγραφή του φυσικού συστήματος Σ_N σε κάθε χρονική στιγμή t. Βασική έννοια εδώ είναι η *μικροκατάσταση*, $\psi(t)$. Η μικροκατάσταση περικλείει σε μαθηματική μορφή τη μέγιστη πληροφόρηση που επιτρέπουν οι νόμοι της μηχανικής να έχουμε για το Σ_N. Η $\psi(t)$ είναι μια *δυναμική μεταβλητή* που επαληθεύει τις διαφορικές εξισώσεις της μηχανικής. Υποθέτουμε ότι το Σ_N είναι ένα μη σχετικιστικό σύστημα που περιγράφεται από μία *Χαμιλτόνια* συνάρτηση H (ή τελεστή **H**).

Για να λύσουμε το μηχανικό πρόβλημα των N σωματιδίων του Σ_N, πρέπει

- Να είναι γνωστή η Χαμιλτόνια.
- Να ξέρουμε τη μικροκατάσταση $\psi(t_0)$ σε κάποια χρονική στιγμή t_0.
- Να λύσουμε τις διαφορικές εξισώσεις που ικανοποιεί η $\psi(t)$.

Πριν από τις αρχές του αιώνα μας η μόνη μηχανική που ήταν γνωστή στον άνθρωπο ήταν η *κλασσική*. Από τις αρχές του εικοστού αιώνα έγινε γνωστό ότι η σωστή μηχανική είναι η *κβαντική*. Η δεύτερη καταλήγει στην πρώτη όταν η στοιχειώδης δράση του Planck, h, μπορεί να αμεληθεί: κανόνας αντιστοιχίας του Bohr.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Α. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ

Ως πρότυπο κλασσικό σύστημα θεωρούμε N μόρια ενός ρευστού μέσα σε δοχείο όγκου V. Υποθέτουμε ότι αυτά τα μόρια είναι υλικά σημεία που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους κατά ζεύγη, καθώς και με τα τοιχώματα του δοχείου, και ότι κινούνται σύμφωνα με τους νόμους του Νεύτωνα ή ισοδύναμα του Χάμιλτον.

Η μικροκατάσταση $\psi^{κλ}(t)$ αυτού του κλασσικού συστήματος Σ_N προσδιορίζεται από τις 3N στιγμιαίες θέσεις

$$(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \ldots, \vec{q}_N)_t \equiv \vec{q}_t^{\,N} \tag{2.1}$$

και τις 3N στιγμιαίες ορμές

$$(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N)_t \equiv \vec{p}_t^{\,N} \tag{2.2}$$

των μορίων που το απαρτίζουν. Επομένως η μέγιστη κλασσική πληροφόρηση που μπορούμε να έχουμε για το Σ_N είναι ένα σύνολο από 6N ανεξάρτητες πραγματικές μεταβλητές $(\vec{q}^N, \vec{p}^N)_t$ σε κάθε χρονική στιγμή t.

Η γνώση της Χαμιλτόνιας $H(\vec{q}^N, \vec{p}^N, t)$ του συστήματος και μιας αρχικής μικροκατάστασης $(\vec{q}^N, \vec{p}^N)_{t_o}$ επιτρέπει – θεωρητικά τουλάχιστον – τον προσδιορισμό της χρονικής εξέλιξης της μικροκατάστασης για κάθε t,

$$\psi^{κλ}(t) \equiv (\vec{q}^N, \vec{p}^N)_t \tag{2.3}$$

Ο προσδιορισμός αυτός επιτυγχάνεται με την επίλυση των εξισώσεων του Χάμιλτον [βλέπε π.χ. Τριανταφυλλόπουλου (1992), Μπατάκη (1992)]

$$\frac{d\vec{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}, \qquad \frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i}, \qquad i = 1, 2, \ldots, N \tag{2.4}$$

όπου για καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων έχουμε

$$\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_{ix}}, \frac{\partial}{\partial p_{iy}}, \frac{\partial}{\partial p_{iz}}\right) \equiv \nabla_{p_i}, \qquad \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i}\right) \equiv \nabla_{x_i}$$

Όταν η Χαμιλτόνια δεν εξαρτάται άμεσα (εκπεφρασμένα) από τον χρόνο, είναι μια σταθερά της κίνησης και ισούται με την ολική ενέργεια E του Σ_N

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$H(\vec{q}^N, \vec{p}^N) = E \tag{2.5}$$

Σε αυτή την περίπτωση το σύστημα λέγεται *συντηρητικό* (ή διατηρητικό).

♦ **<u>Παράδειγμα 1</u>. Τοιχώματα ελαστικά και μόνιμα**

Το Σ_N είναι συντηρητικό όταν τα τοιχώματα του δοχείου που το περιβάλλει είναι ελαστικά και μόνιμα. Αν έχουμε $N = 3$, θα ισχύει

$$H(\vec{q}^3, \vec{p}^3) = \sum_{i=1}^{3} \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} + (u_{12} + u_{13} + u_{23}) \equiv E_K + E_\Delta \tag{2.6}$$

όπου u_{ij} είναι η μοριακή αλληλεπίδραση του ζεύγους (ij).

Οι εξισώσεις Χάμιλτον (2.4), π.χ. για το μόριο $i = 1$, γίνονται

$$\frac{d\vec{q}_1}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_1} = \frac{\vec{p}_1}{m_1}, \quad \frac{d\vec{p}_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_1} = -\frac{\partial u_{12}}{\partial \vec{q}_1} - \frac{\partial u_{13}}{\partial \vec{q}_1} \equiv \vec{F}_{12} + \vec{F}_{13} \tag{2.7}$$

Η πρώτη από τις εξ. (2.7) δίνει την ταχύτητα του μορίου, αν ξέρουμε την ορμή και τη μάζα του, ενώ η δεύτερη δίνει τη μεταβολή της ορμής του, αν ξέρουμε την ολική δύναμη που εξασκούν πάνω του τα υπόλοιπα μόρια, όπως απαιτεί ο γνωστός νόμος του Νεύτωνα. ♦

Μια χρήσιμη γεωμετρική έννοια της κλασσικής μηχανικής είναι ο *χώρος των φάσεων*, Γ. Ο χώρος των φάσεων του πρότυπου κλασσικού συστήματος Σ_N είναι υποσύνολο του 6N-διάστατου καρτεσιανού χώρου $\mathbb{R}^{6N}$ ($\supseteq \Gamma$). Σε κάθε μικροκατάσταση (2.3) αντιστοιχεί αμφιμονοσήμαντα ένα *άνυσμα* $\vec{\psi}_t$ του φασικού χώρου Γ. Μπορούμε λοιπόν να ταυτίσουμε μια κλασσική μικροκατάσταση με ένα 6N-διάστατο άνυσμα

$$(\vec{q}^N, \vec{p}^N) \leftrightarrow \vec{\psi}_t \in \Gamma \tag{2.8}$$

Καθώς εξελίσσεται το σύστημα στον χρόνο, η μικροκατάστασή του αλλάζει, και το καταστατικό άνυσμα $\vec{\psi}_t$ διαγράφει μια *συνεχή τροχιά* στον Γ. Το πλήθος των κλασσικών μικροκαταστάσεων δεν είναι αριθμήσιμο, όπως δεν είναι αριθμήσιμα και τα σημεία του καρτεσιανού χώρου $\mathbb{R}^{6N}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

♦ **Παράδειγμα 2. Μόριο σε μονοδιάστατη περιοχή**

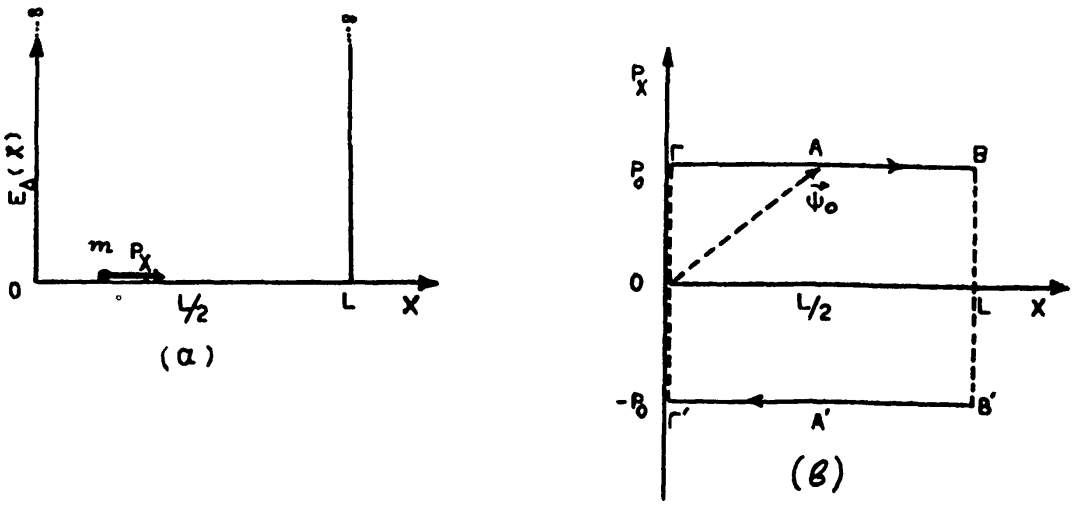
Θεωρούμε το σύστημα Σ_1 σε *μια* διάσταση $x \in [0,L]$. Υποθέτουμε ότι τα τοιχώματα του δοχείου, στο $x = 0$ και $x = L$, είναι ελαστικά και μόνιμα, άρα το Σ_1 είναι συντηρητικό. Το μόριο είναι ένα υλικό σημείο μάζας m που κινείται σε ένα μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού $E_\Lambda(x)$ με ορμή p_x – Σχ.2.1(α). Οι δύο δυναμικές μεταβλητές $x(t)$ και $p_x(t)$ καθορίζουν τη μικροκατάσταση $\psi^{x\lambda}(t)$. Ο χώρος των φάσεων του συστήματος είναι η περιοχή $\Gamma = \{(x, p_x): x \in [0,L],\ p_x \in (-\infty,\infty)\}$ του δισδιάστατου καρτεσιανού χώρου $\mathbb{R}^2 = \{(x, p_x): x,\ p_x \in (-\infty,\infty)\}$ – Σχ.2.1(β).

Αν διαλέξουμε τη σταθερή τιμή της δυναμικής ενέργειας $E_\Delta(x)$ στο εσωτερικό του δοχείου ίση με μηδέν, η Χαμιλτόνια είναι

$$H(x,\ p_x) = E \equiv E_K + E_\Lambda = p_x^2 / 2m\,, \qquad x \in [0,L] \tag{2.9}$$

με εξισώσεις κίνησης (2.4)

$$\dot{x} \equiv dx / dt = p_x / m\,, \qquad \dot{p}_x \equiv dp_x / dt = 0 \tag{2.10}$$



Σχήμα 2.1. (α) Η δυναμική ενέργεια $E_\Delta(x)$ του μορίου. Είναι $E_\Delta(x \le 0) = E_\Delta(x \ge L) = \infty$, γιατί τα τοιχώματα του δοχείου θεωρούνται αμετάβλητα στον χώρο και στον χρόνο για κάθε $p_x \in (-\infty,\infty)$. (β) Ο χώρος των φάσεων $\Gamma = \{(x, p_x): x \in [0,L],\ p_x \in (-\infty,\infty)\}$. Η φασική τροχιά (ΑΒΒ΄Α΄Γ΄ΓΑ) αντιστοιχεί στην αρχική συνθήκη $(x, p_x)_0 = (L/2\,,\, p_0) \equiv \vec{\psi}_0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για να λύσουμε τις διαφορικές εξισώσεις (2.10) πρέπει να ξέρουμε την αρχική μικροκατάσταση $(x, p_x)_0 = \vec{\psi}_0$. Ας υποθέσουμε ότι

$$\vec{\psi}_0 = (L/2, p_0)\,. \qquad p_0 \in (0, \infty) \tag{2.11}$$

Το μόριο ξεκινάει από τη μέση του δοχείου με θετική ορμή -- Σχ. 2.1(β). Οι εξισώσεις (2.10,11) μαζί με τον κανόνα ελαστικής ανάκλασης στα άκρα $x = 0,L$ καθορίζουν το μέλλον $(t > 0)$ και ανακαλούν το παρελθόν $(t < 0)$ του μορίου, με απόλυτη ακρίβεια. Το μόριο εκτελεί *περιοδική κίνηση* με περίοδο $T = 2L/(p_0/m) = 2L/v_0$. Η τροχιά του στο φασικό χώρο Γ φαίνεται στο Σχ. 2.1 (β). Σε χρόνο $t = 0$ βρίσκεται στο Α. Σε $t = T/4$ συγκρούεται στο άκρο $x = L$ και ανακλάται στιγμιαία από το σημείο Β στο Β΄. Συνεχίζει με $p_x = -p_0$ από το $x = L$ την ευθύγραμμη ομαλή κίνηση και φθάνει στο άκρο $x = 0$ σε χρόνο $t = 3T/4$. Μετά από ελαστική ανάκλαση στο τοίχωμα $x = 0$ συνεχίζει με ορμή $+p_0$ και φθάνει στη μέση του δοχείου $x = L/2$, για να κλείσει ο δρόμος (L/2,L,L/2,0,L/2) κατά μήκος του 0x.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Αν λύσουμε τις εξ. (2.10) με αρχική συνθήκη την

$$\vec{\psi}_T = (L/2, -p_0) \leftrightarrow \text{σημείο Α΄ του Σχ. 2.1 (β)} \tag{2.12}$$

θα βρούμε ότι το μόριο διαγράφει τη φασική τροχιά (Α΄Γ΄ΓΑΒΒΑ΄) και σε χρόνο $t = 0$ βρίσκεται πάλι στην $(L/2, -p_0)$. Ο δρόμος τώρα του μορίου (L/2,0,L/2,L,L/2) κατά μήκος του 0x είναι ο *χρονικά ανάστροφος* εκείνου που βρήκαμε με αρχική συνθήκη την (2.11). Και οι δύο τροχιές είναι *λύσεις του ίδιου* κλασσικού νόμου. Αυτό σημαίνει παραστατικότερα ότι αν μπορούσαμε να κινηματογραφήσουμε το μόριο από $t = 0 \to T$ καθώς εκτελεί την κίνηση (L/2,L,L/2,0,L/2) και μετά προβάλλαμε την ταινία από το τέλος προς την αρχή $(t = T \to 0)$, θα παρατηρούσαμε στην οθόνη το είδωλο του μορίου να διαγράφει μια κίνηση (L/2,0,L/2,L,L/2) απόλυτα σύμφωνη με το νόμο του Νεύτωνα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι νόμοι της κλασσικής μικροσκοπικής περιγραφής είναι αντιστρέψιμοι στον χρόνο. ♦

Καταγράφουμε τώρα τις βασικές παραδοχές της κλασσικής μικροσκοπικής περιγραφής για το Χαμιλτόνιο μη σχετικιστικό σύστημα Σ_N.

• Οι κλασσικοί νόμοι επιτρέπουν την ταυτόχρονη μέτρηση των θέσεων $\vec{q}_i(t)$ και των ορμών $\vec{p}_i(t)$ όλων των μορίων χωρίς καμία διαταραχή στο σύστημα. Μια τέτοια ιδανική μέτρηση λέγεται *πλήρης κλασσική μέτρηση.*



• Μια πλήρης κλασσική μέτρηση επί του Σ_N τη χρονική στιγμή t προσδιορίζει τη μικροκατάσταση σαν ένα άνυσμα $\vec{\psi}_t$ στο φασικό χώρο Γ.

• Η μικροκατάσταση $\vec{\psi}_t$ είναι μία δυναμική μεταβλητή. Οι συνιστώσες της ικανοποιούν τις διαφορικές εξισώσεις του Χάμιλτον (2.4).

• Κάθε μετρήσιμη ιδιότητα F του Σ_N – π.χ η στροφορμή – είναι μονότιμη συνάρτηση της $\vec{\psi}_t$.

• Μια ιδανική κλασσική μέτρηση της ιδιότητας F τη χρονική στιγμή t θα δώσει (100 %) το αποτέλεσμα $F(\vec{\psi}_t)$. Η μικροκατάσταση $\vec{\psi}_t$ δεν θα επηρεασθεί από τη μέτρηση.

Η παραδοχή ότι μια πλήρης κλασσική μέτρηση είναι πραγματοποιήσιμη, και ικανή να προσδιορίσει χωρίς την παραμικρή αβεβαιότητα τη μελλοντική συμπεριφορά του συστήματος, βασίζεται σε μια ανεδαφική υπεραπλούστευση του μηχανισμού της μέτρησης: *ο παρατηρητής στην κλασσική μηχανική μπορεί να μετράει τα πάντα χωρίς να επηρεάζει τίποτα!* Μια τέτοια όμως αντίληψη είναι απαράδεκτη για την κβαντική φυσική, γιατί παραβλέπει το εμπειρικό γεγονός ότι η δράση κάθε (γνωστού) μετρητικού οργάνου πάνω στο σύστημα είναι κβαντισμένη. Ο φυσικός κόσμος είναι φαίνεται έτσι φτιαγμένος που δεν επιτρέπει την ... πολυτέλεια της ιδανικής κλασσικής μέτρησης. Δεν ανέχεται την περιέργεια του κλασσικού παρατηρητή.

Β. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Σαν πρότυπο κβαντικό σύστημα πολλών μεταβλητών, Σ_N, θεωρούμε N μόρια ενός ρευστού ή στερεού μέσα σε δοχείο όγκου V. Κάθε μόριο έχει μάζα m, σπιν s, και μπορεί να βρίσκεται μέσα σε εξωτερικό πεδίο, π.χ. σε μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$.

Η μικροκατάσταση $\psi^{\alpha\beta}(t)$ του Σ_N παριστάνεται από ένα άνυσμα $|\psi_t\rangle$ ενός γραμμικού μετρικού χώρου που λέγεται *χώρος Hilbert* (*H*)

$$\psi^{\alpha\beta}(t) = |\psi_t\rangle \in H \qquad (2.13)$$

Η αναπαράσταση του ανύσματος $|\psi_t\rangle$ στη *βάση συντεταγμένων* $\{|\vec{q}^N\rangle\}$ – βλέπε εξ.(2.1) – δίνει την *κυματοσυνάρτηση* του Σ_N (s = 0)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\psi_t(\vec{q}^N) \equiv \langle \vec{q}^N | \psi_t \rangle \tag{2.14}$$

Η μιγαδική συνάρτηση (2.14) δίνει την πυκνότητα *πλάτους πιθανότητας* να βρεθούν τα N μόρια του Σ_N στις θέσεις $\vec{q}^N = (\vec{q}_1,....\vec{q}_N)$, ενώ η αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας είναι

$$|\psi_t(\vec{q}^N)|^2 = \psi^*_t \psi_t = \langle \psi_t | \vec{q}^N \rangle \langle \vec{q}^N | \psi_t \rangle$$

Κάθε μετρήσιμο φυσικό μέγεθος του συστήματος, π.χ. η ενέργεια, παριστάνεται από ένα γραμμικό *Ερμιτιανό τελεστή* του χώρου Hilbert, με πραγματικές *ιδιοτιμές* E_n

$$\mathbf{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad n = 1, 2, 3, \ldots . \tag{2.15}$$

όπου $\mathbf{H}$ είναι ο Χαμιλτόνιος τελεστής. Οι *ιδιοκαταστάσεις* $|\psi_n\rangle$ αποτελούν μια *ορθοκανονική* βάση στον H, που υποθέτουμε εδώ αριθμήσιμη:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} , \quad |\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle , \qquad \forall\ |\psi\rangle \in H \tag{2.16}$$

όπου $c_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$ και δ_{nm} είναι το *δέλτα του Kronecker* (=1 αν n=m, =0 αν $n \neq m$).

Η μικροκατάσταση είναι μιά δυναμική μεταβλητή που ικανοποιεί την *εξίσωση Schrödinger*

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_t\rangle}{\partial t} = \mathbf{H} |\psi_t\rangle \tag{2.17}$$

Αν ξέρουμε τη μικροκατάσταση $|\psi_0\rangle$ σε χρόνο t=0, η λύση της (2.17) δίνει την $|\psi_t\rangle$ σε χρόνο t. Πράγματι, για συντηρητικό σύστημα θα έχουμε

$$|\psi_t\rangle = \exp\{-i\, \mathbf{H}\, t/\hbar\}\, |\psi_0\rangle \tag{2.18}$$

Η σταθερά $\hbar$ ισούται με $h/2\pi$, όπου h είναι η σταθερά του Planck, και i είναι η φανταστική μονάδα με τη γνωστή ιδιότητα $i^2 = -1$. Αν αναπτύξουμε την αρχική κατάσταση $|\psi_0\rangle$ σύμφωνα με την εξ. (2.16), όπου οι $|\psi_n\rangle$ είναι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτόνιας, βλέπουμε ότι η εξ. (2.18) δίνει


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$|\psi_t\rangle = \exp\{-i\,\mathbf{H}\,t/\hbar\}\,\Big(\sum_n c_{n_0}\,|\psi_n\rangle\Big) = \sum_n c_{n_0}\exp\{-i\,\mathbf{H}\,t/\hbar\}\,|\psi_n\rangle$$

$$= \sum_n c_{n_0}\exp\{-i\,E_n\,t/\hbar\}\,|\psi_n\rangle. \qquad c_{n_0} = \langle\psi_n|\psi_0\rangle \tag{2.19}$$

Από την προηγούμενη εξίσωση παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει γενικά το όριο $\lim |\psi_t\rangle$ όταν $t\to\infty$ γιατί η χρονική εξάρτηση είναι κυκλική. Αυτό σημαίνει ότι ένα απομονωμένο κβαντικό σύστημα Σ_N δεν καταλήγει εν γένει σε μια μόνιμη κατάσταση ισορροπίας καθώς $t\to\infty$, πράγμα αντίθετο προς την καθημερινή εμπειρία. Αυτό το παράδοξο δεν ισχύει για τη στατιστική μηχανική – βλέπε Κεφ. 4.

1. ΑΠΛΑ ΦΥΣΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

i. ΜΟΡΙΟ ΣΕ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Θεωρούμε το σύστημα $\Sigma_1(s=0)$ σε *μια* διάσταση $x\in[0,L]$ – Σχ.2.1(α). Η κλασσική Χαμιλτόνια δίνεται στην εξ. (2.9), από την οποία παίρνουμε τον αντίστοιχο Ερμιτιανό τελεστή με την αντικατάσταση

$$p_x \to \mathbf{p}_x = -\,i\,\hbar\frac{\partial}{\partial x} \qquad \text{(αναπαράσταση στη βάση συντεταγμένων)} \tag{2.20}$$

Η εξίσωση ιδιοτιμών (2.15) γίνεται στη βάση αυτή

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\,\psi_n(x) = E_n\,\psi_n(x) \tag{2.21}$$

όπου $\psi_n(x) = \langle x|\psi_n\rangle$. Επειδή το δυναμικό απειρίζεται στα άκρα $x = 0, L$ πρέπει να μηδενίζεται η ιδιοσυνάρτηση $\psi_n(x)$ στα άκρα, διαφορετικά θα είχαμε $\partial_x^2\psi_n|_{x=0,L} = \infty$. Μια τέτοια λύση της (2.21) είναι

$$\psi_n(x) = c\cdot\sin(n\pi x/L), \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.22}$$

όπου η σταθερά κανονικοποίησης c βρίσκεται από τη συνθήκη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 \, dx = 1 \tag{2.23}$$

ότι είναι $c = \sqrt{2/L}$. Αντικατάσταση της (2.22) στην ανεξάρτητη χρόνου εξίσωση Schrödinger (2.21) δείχνει ότι η ενέργεια του μορίου είναι κβαντισμένη

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 , \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.24}$$

Αν είναι γνωστή η κυματοσυνάρτηση σε χρόνο $t = 0$, $\psi_0(x) = \langle x|\psi_0\rangle$, τότε βρίσκουμε από τη γενική σχέση (2.19) την κυματοσυνάρτηση $\psi_t(x) = \langle x|\psi_t\rangle$ σε κάθε χρονική στιγμή, γιατί

$$\langle x|\psi_t\rangle = \sum_n c_{n_0} \exp\{-i E_n t/\hbar\} \langle x|\psi_n\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_n c_{n_0} \exp\{-iE_n t/\hbar\} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{2.25}$$

Ο μιγαδικός αριθμός c_{n_0} προκύπτει από τον ημιτονικό μετασχηματισμό Fourier της $\psi_0(x)$,

$$c_{n_0} = \langle\psi_n|\psi_0\rangle = \int_0^L dx \, \langle\psi_n|x\rangle \langle x|\psi_0\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L dx \, \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \psi_0(x) \tag{2.26}$$

Παρατηρούμε και πάλι ότι δεν υπάρχει το $\lim \langle x|\psi_t\rangle$ όταν $t \to \infty$, δηλαδή το μόριο ποτέ δεν θα φθάσει σε μια κατάσταση ανεξάρτητη του χρόνου (ισορροπία).

ii. ΜΟΡΙΟ ΣΕ ΚΥΒΙΚΟ ΔΟΧΕΙΟ

Γενικεύουμε το προηγούμενο πρόβλημα σε τρεις διαστάσεις. Η εξίσωση ιδιοτιμών (2.15) στη βάση συντεταγμένων $\{\vec{r} = (x,y,z)\}$ είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{\vec{n}}(\vec{r}) = E_{\vec{n}}\, \psi_{\vec{n}}(\vec{r}) \tag{2.27}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $\vec{n} \equiv (n_x, n_y, n_z)$, με συνοριακές συνθήκες Dirichlet

$$\psi_{\vec{n}}(0,y,z) = \psi_{\vec{n}}(L,y,z) = \psi_{\vec{n}}(x,0,z)$$

$$= \psi_{\vec{n}}(x,L,z) = \psi_{\vec{n}}(x,y,0) = \psi_{\vec{n}}(x,y,L) = 0 \qquad (2.27')$$

Αντικατάσταση της παραγοντικής μορφής $\psi_{\vec{n}}(\vec{r}) \equiv \psi_{n_x}(x)\cdot\psi_{n_y}(y)\cdot\psi_{n_z}(z)$ στη (2.27) δίνει $-(\hbar^2/2m)\,\partial^2\psi_{n_i}/\partial r_i^2 = E_{n_i}\psi_{n_i}$, $i=x,y,z$ με $\psi_{n_i}|_{x=0,L} = 0$. Οι εξισώσεις αυτές οδηγούν στη γενίκευση των (2.22, 24) στις τρεις διαστάσεις

$$\psi_{\vec{n}}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right),$$

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \equiv \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m}, \quad \vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) = \vec{p}/\hbar \qquad (2.28)$$

όπου $n_{x,y,z} = 1,2,3,...$

iii. ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΜΕ ΣΠΙΝ 1/2 ΣΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το κβαντικό σύστημα Σ_1 $(s= 1/2, \vec{B})$, δηλαδή ένα σωματίδιο με σπιν 1/2 (π.χ. ουδέτερο άτομο αργύρου) μέσα σε ομογενές στατικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ με φορά έστω κατά μήκος του άξονα Oz. Υποθέτουμε ότι το άτομο είναι σχεδόν εντοπισμένο στην αρχή των αξόνων, κι έτσι αμελούμε την κίνησή του στο χώρο Oxyz. Ο χώρος Hilbert του συστήματος Σ_1 $(s=1/2, \vec{B})$ έχει μόνο δύο (μιγαδικές) διαστάσεις, γιατί το σύστημα αυτό έχει μόνο δύο ανεξάρτητες καταστάσεις, π.χ. "σπιν πάνω κατά μήκος του Oz" $\equiv |+z\rangle$ και "σπιν κάτω κατά μήκος του Oz" $\equiv |-z\rangle$, με αναπαράσταση στη βάση $\{s_z\}$

$$|+z\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad |-z\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

Βλέπε Σχ 2.2.

Η δυναμική ενέργεια ενός σημειακού μαγνητικού διπόλου με μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ είναι $H = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$. Η μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ συνδέεται με την ολική στροφορμή (εδώ σπιν) με τη σχέση $\vec{\mu} = \gamma\vec{s}$, όπου γ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος. Επομένως ο τελεστής της Χαμιλτόνιας είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

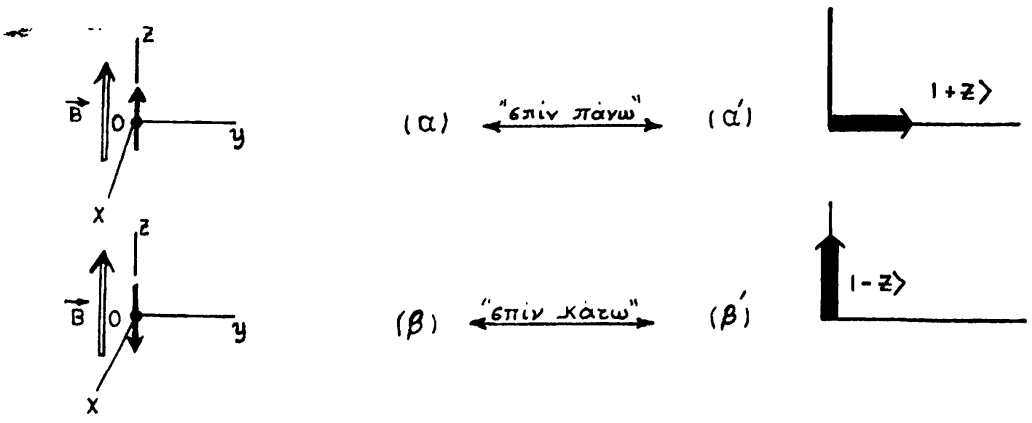
$$\mathbf{H} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\gamma\vec{B}\cdot\vec{S} = -\gamma B\mathbf{S}_z \qquad (2.29)$$

όπου $\mathbf{S}_z$ είναι η προβολή του τελεστή σπιν $\vec{S}$ κατά μήκος του άξονα 0z. Οι καταστάσεις $|\pm z\rangle$ είναι ιδιοκαταστάσεις του $\mathbf{S}_z$ με ιδιοτιμές $\pm\hbar/2$. Άρα το πρόβλημα ιδιοτιμών του $\mathbf{H}$, για ουδέτερο άτομο αργύρου, έχει λύση

$$\mathbf{H}\,|\pm z\rangle = \pm\,\varepsilon\,|\pm z\rangle \ , \qquad \varepsilon \equiv \mu_B B \qquad (2.30)$$

όπου $\mu_B \approx |q_e|\hbar/2m_e c \approx 0.6\times10^{-8}$(eV/Gauss) είναι η *μαγνητόνη Bohr* για το ηλεκτρόνιο. Οι τελεστές $\mathbf{H}$, $\mathbf{S}_z$ είναι διαγώνιοι στην βάση $\{s_z\}$ του Σχ.2.2.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & -\varepsilon \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z \equiv \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (2.31)$$



Σχήμα 2.2. Όταν το άτομο αργύρου βρίσκεται στην κατάσταση "σπιν πάνω", στο χώρο 0xyz το παριστάνουμε εποπτικά όπως στην εικόνα α) και στο διδιάστατο μιγαδικό χώρο Hilbert όπως στην εικόνα α΄). Οι εικόνες β), β΄) παριστάνουν την κατάσταση "σπιν κάτω" στους χώρους θέσεων και Hilbert, αντίστοιχα. Οι δύο καταστάσεις $|\pm z\rangle$ αποτελούν τη βάση $\{s_z\}$ με ιδιότητες ορθοκανονικότητας $\{\langle+z|+z\rangle = \langle-z|-z\rangle = 1,\ \langle+z|-z\rangle = \langle-z|+z\rangle = 0.\}$.

Οι τελεστές $\mathbf{S}_x$, $\mathbf{S}_y$ είναι μη διαγώνιοι στη βάση $|\pm z\rangle$ γιατί δεν μετατίθενται με τον $\mathbf{S}_z$. Έχουμε

$$\mathbf{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \equiv \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \equiv \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.32)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ είναι οι *πίνακες Pauli*. Οι S_x, S_y έχουν ιδιοτιμές $\pm \hbar/2$, και ιδιοανύσματα

$$|\pm x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle \pm |-z\rangle), \qquad |\pm y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle \pm i\,|-z\rangle)$$

Η κατάσταση $|\psi_t\rangle$ του συστήματος σε χρόνο t μπορεί να αναλυθεί στη βάση $|\pm z\rangle$ του Σχ.2.2: $|\psi_t\rangle = c_1(t)\,|+z\rangle + c_2(t)\,|-z\rangle$, όπου $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$. Η $|\psi_t\rangle$ είναι μια δυναμική μεταβλητή που ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger (2.17) και έχει λύση

$$\begin{aligned} |\psi_t\rangle &= \exp(-i\,\mathbf{H}t/\hbar)\,|\psi_o\rangle \\ &= c_1(0)\exp(-i\,\mathbf{H}t/\hbar)\,|+z\rangle + c_2(0)\exp(-i\,\mathbf{H}\,t/\hbar)\,|-z\rangle \\ &= c_1(0)\exp(-i\,\varepsilon\,t/\hbar)\,|+z\rangle + c_2(0)\exp(i\,\varepsilon\,t/\hbar)\,|-z\rangle \end{aligned} \qquad (2.33)$$

Αν ξέρουμε την αρχική μικροκατάσταση $|\psi_o\rangle = c_1(0)\,|+z\rangle + c_2(0)\,|-z\rangle$, η (2.33) μας δίνει την τελική κατάσταση $|\psi_t\rangle$ σε χρόνο t. Π.χ. αν σε χρόνο $t = 0$ το άτομο έχει "σπιν πάνω": $|\psi_o\rangle = |+z\rangle$, έχουμε $\{c_1(0) = 1,\ c_2(0) = 0\}$ και η (2.33) δίνει $|\psi_t\rangle = \exp(-i\varepsilon\,t/\hbar)\,|+z\rangle$, δηλαδή το άτομο θα μείνει για πάντα με "σπιν πάνω" αφού η πιθανότητα $|\langle +z|\psi_t\rangle|^2 = |\exp(-i\,\varepsilon\,t/\hbar)|^2$ είναι μονάδα και $|\langle -z|\psi_t\rangle|^2 = 0$. Αν όμως σε $t=0$: $|\psi_o\rangle = |+x\rangle = 2^{-1/2}\,(|+z\rangle + |-z\rangle)$, δηλαδή αν το σπίν είναι κατά μήκος του άξονα $0x$ σε χρόνο $t=0$, τότε η (2.33) δίνει

$$|\psi_t\rangle = 2^{-1/2}\,(e^{-i\omega t}\,|+z\rangle + e^{i\omega t}\,|-z\rangle), \qquad \omega \equiv \varepsilon/\hbar \qquad (2.34)$$

Η πιθανότητα να βρούμε το άτομο σε χρόνο t πάλι στην αρχική μικροκατάσταση $|+x\rangle$ θα είναι τότε

$$|\langle +x|\psi_t\rangle|^2 = 4^{-1} \cdot |(\langle +z| + \langle -z|) \cdot (e^{-i\omega t}\,|+z\rangle + e^{i\omega t}\,|-z\rangle)|^2 = \cos^2 \omega t$$

Η πιθανότητα αυτή εξαρτάται κυκλικά από το χρόνο. Δεν υπάρχει το όριο $\lim |\langle +x|\psi_t\rangle|^2$ όταν $t \to \infty$. Επίσης από τη (2.34) προκύπτει ότι το κβαντικό αυτό σύστημα δεν καταλήγει ποτέ σε μιά μόνιμη κατάσταση γιατί εξελίσσεται δυναμικά, σύμφωνα με την εξίσωση Schrödinger (και *όχι* στοχαστικά, σύμφωνα με την εξίσωση Master – βλέπε Σχ. 4.2,1).

Αν αναπτύξουμε την $|\psi_t\rangle$ στη βάση $|\pm x\rangle$,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$|\psi_t\rangle = \chi_1(t)\ |+x\rangle + \chi_2(t)\ |-x\rangle = \begin{pmatrix}\chi_1(t)\\ \chi_2(t)\end{pmatrix}$$

η εξίσωση Schrödinger γράφεται

$$\begin{pmatrix}\dot\chi_1(t)\\ \dot\chi_2(t)\end{pmatrix} = \frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}0 & \varepsilon\\ \varepsilon & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\chi_1(t)\\ \chi_2(t)\end{pmatrix} \quad , \ \chi_{1,2}(t) = \langle \pm x|\psi_t\rangle \tag{2.35}$$

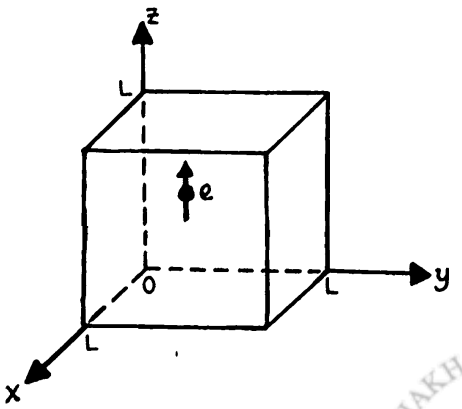
γιατί είναι εύκολο να δείξουμε από τις (2.29,32) ότι ισχύει

$$\begin{pmatrix}\langle +x|\mathbf{H}|+x\rangle & \langle +x|\mathbf{H}|-x\rangle\\ \langle -x|\mathbf{H}|+x\rangle & \langle -x|\mathbf{H}|-x\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & \varepsilon\\ \varepsilon & 0\end{pmatrix}$$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Όπως φαίνεται από την εξ. (2.30), αν μηδενισθεί το μαγνητικό πεδίο ισχύει $\langle +z|\mathbf{H}|+z\rangle = \langle -z|\mathbf{H}|-z\rangle = 0$. Σ' αυτή την περίπτωση έχουμε διπλό *εκφυλισμό* της στάθμης ε=0, γιατί δύο *ανεξάρτητες* καταστάσεις, η $|+z\rangle$ και η $|-z\rangle$, έχουν την *ίδια* ιδιοτιμή (ε=0).

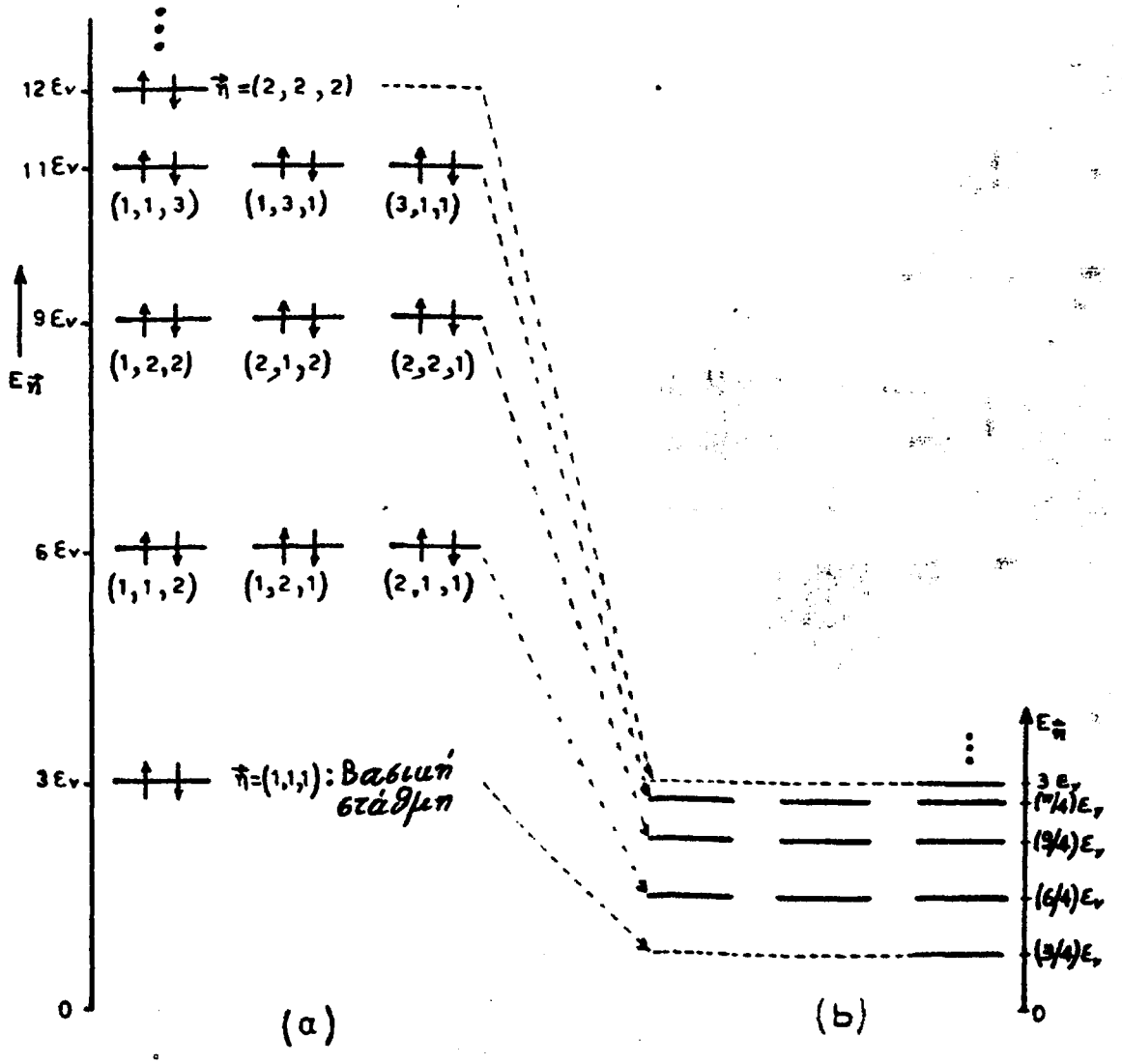
iv. ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟ

Ζητάμε τις ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές ενέργειας του συστήματος που απεικονίζεται στο Σχ 2.3. Η Χαμιλτόνια του ηλεκτρονίου είναι ανεξάρτητη από το σπιν, επομένως η εξίσωση ιδιοτιμών στο "χώρο" (x,y,z,s_z) [όπου $s_z\ (=\pm\hbar/2)$ η ιδιοτιμή του τελεστή $\mathbf{S}_z$] είναι



Σχήμα 2.3. Ελεύθερο ηλεκτρόνιο σε κυβικό δοχείο ακμής L.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.4. Το φάσμα ιδιοτιμών ενέργειας $\{1\!\!=_{\vec{n}}(V) = \varepsilon_V \vec{n}^2, \varepsilon_V \equiv h^2/8mV^{2/3}, \vec{n} = (n_x,n_y,n_z)$ $n_{x,y,z} = 1,2,3...\}$ και ο αντίστοιχος εκφυλισμός $g(1\!\!=_{\vec{n}})$ για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο σε όγκο $V=1.^3$. Η βασική στάθμη $3\varepsilon_V = \varepsilon_{111}$ έχει εκφυλισμό $g(3\varepsilon_V) = 2$ (απαν ↑ ή ↓). Η πρώτη διεγερμένη στάθμη $6\varepsilon_V = \varepsilon_{112} = \varepsilon_{121} = \varepsilon_{211}$ έχει εκφυλισμό $g(6\varepsilon_V) = 6$, κ.λ.π. Κάθε ιδιοτιμή είναι ανάλογη του $V^{-2/3}$, γι' αυτό αν διπλασιασθεί η ακμή του κύβου ($V \rightarrow 8V$) το φάσμα "συμπιέζεται" στο ένα τέταρτο: (a) → (b) στο σχήμα. Για μακροσκοπικό κύβο ακμής $L = 1.5$ cm η βασική στάθμη έχει την αμελητέα τιμή $3\varepsilon_V \approx 5\times10^{-15}$ eV!

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2\,\psi_{\vec{n}}(x,y,z,s_z) = E_{\vec{n}}\cdot\psi_{\vec{n}}(x,y,z,s_z) \qquad (2.36)$$

Η ιδιοσυνάρτηση $\psi_{\vec{n}}(x,y,z,s_z) \equiv \langle x,y,z,s_z|\psi_{\vec{n}}\rangle$ εξαρτάται προφανώς από την προβολή του σπιν στον άξονα z (Σχ. 2.2)

$$\psi_{\vec{n}}(\vec{r}, s_z = +\hbar/2) = \psi_{\vec{n}}(\vec{r})\cdot\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \psi_{\vec{n}}(\vec{r}, s_z = -\hbar/2) = \psi_{\vec{n}}(\vec{r})\cdot\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

Η συνάρτηση $\psi_{\vec{n}}(\vec{r})$ και οι ιδιοτιμές $E_{\vec{n}}$ δίνονται στην εξίσωση (2.28). Κάθε ιδιοτιμή ενέργειας είναι διπλά εκφυλισμένη γιατί το ηλεκτρόνιο μπορεί να έχει "σπιν πάνω" ή "σπιν κάτω" για κάθε κβαντικό αριθμό $\vec{n}$. Ο εκφυλισμός της $E_{\vec{n}}$ είναι γενικά $g_s = 2\cdot s+1$, όπου s είναι το σπιν του ελεύθερου σωματιδίου μέσα στο δοχείο. Το φάσμα ιδιοτιμών του ηλεκτρονίου καθώς και η εξάρτησή του από τον όγκο $V = L^3$ παρουσιάζονται γραφικά στο Σχ. 2.4

2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

Κάθε μετρήσιμο φυσικό μέγεθος του συστήματος Σ_N παριστάνεται με ένα γραμμικό Ερμιτιανό τελεστή **A** με πραγματικές ιδιοτιμές A_n. Η μέτρηση του φυσικού μεγέθους A δίνει σαν αποτέλεσμα μόνο κάποια ιδιοτιμή A_n του τελεστή **A** και αφήνει το σύστημα αναγκαστικά στην αντίστοιχη ιδιοκατάσταση $|A_n\rangle$ που ικανοποιεί τη σχέση

$$\mathbf{A}\,|A_n\rangle = A_n\,|A_n\rangle\,, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (2.37)$$

Συχνά το φάσμα ιδιοτιμών A_n είναι αριθμήσιμο οπότε ο *κβαντικός αριθμός* n παίρνει διάκριτες τιμές. Το σύνολο $\{|A_n\rangle\}$ είναι *ορθοκανονικό*,

$$\langle A_n|A_m\rangle = \delta_{nm} \qquad (2.38)$$

και *πλήρες*, δηλαδή οποιοδήποτε άνυσμα $|\psi\rangle \in H$ μπορεί να αναλυθεί ως εξής :

$$|\psi\rangle = \sum_n |A_n\rangle\langle A_n|\psi\rangle \qquad (2.39)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο μιγαδικός αριθμός $\langle A_n|\psi\rangle$ είναι το πλάτος πιθανότητας να δώσει η μέτρηση του A επί του Σ_N (στην κατάσταση $|\psi\rangle$) το αποτέλεσμα A_n. Στη στατιστική φυσική το πιο συνηθισμένο φυσικό μέγεθος είναι η ενέργεια, που παριστάνεται με τον τελεστή της Χαμιλτόνιας $\mathbf{H}$, και αυτό που κυρίως μας ενδιαφέρει είναι η εύρεση των ιδιοτιμών και η απαρίθμηση των ιδιοκαταστάσεών της, όπως έγινε στα προηγούμενα απλά παραδείγματα.

Ταυτόχρονη μέτρηση δύο ή περισσοτέρων φυσικών μεγεθών $A,B,\Gamma,\ldots$ με απεριόριστη ακρίβεια, τότε μόνο είναι επιτρεπτή, όταν οι αντίστοιχοι τελεστές $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{\Gamma}, \ldots$ μετατίθενται μεταξύ τους :

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \equiv \mathbf{A}\,\mathbf{B} - \mathbf{B}\,\mathbf{A} = 0 \qquad (2.40)$$

για *κάθε* ζεύγος τελεστών. Η προβολή θέσης x και η αντίστοιχη ορμή p_x ενός μορίου του Σ_N δεν είναι δυνατό να μετρηθούν ταυτόχρονα με απεριόριστη (θεωρητικά) ακρίβεια, γιατί οι αντίστοιχοι τελεστές $\mathbf{x}$ και $\mathbf{p}_x = -i\hbar\partial_x$ δεν μετατίθενται ($[\mathbf{x}, \mathbf{p}_x] = i\hbar \neq 0$). Φυσικά μεγέθη που οι τελεστές τους επαληθεύουν τις (2.40) λέγονται *συμβιβαστά*, και έχουν *κοινά* ιδιοανύσματα $\{|A_n,B_m,\Gamma_l,\ldots\rangle\}$. Η ταυτόχρονη μέτρηση του ευρύτερου δυνατού μη τετριμμένου (δηλαδή πλήρους) συνόλου συμβιβαστών μεγεθών $A,B,\Gamma,\ldots$ αφήνει ουσιαστικά το Σ_N σε μια *μοναδική* μικροκατάσταση $|A_n,B_m,\Gamma_l,\ldots\rangle$. Μια τέτοια – κβαντικά ιδανική – μέτρηση λέγεται *πλήρης κβαντική μέτρηση* και οι αντίστοιχοι αριθμοί

$$(n, m, l, \ldots) \equiv r$$

αποτελούν ένα *πλήρες σύνολο κβαντικών αριθμών*. Στο απλό φυσικό σύστημα (i) της σελ. 30 έχουμε $r \leftrightarrow n = 1,2,3,\ldots$ [εξ. (2.22)]. Στο επόμενο παράδειγμα (ii), $r \leftrightarrow (n_x, n_y, n_z)$ [εξ.(2.28)], ενώ στο παράδειγμα (iii) έχουμε $r \leftrightarrow s_z = \pm \hbar/2$ [Σχ. 2.2]. Στην περίπτωση του ελεύθερου ηλεκτρονίου (iv) πλήρες σύνολο αποτελούν οι κβαντικοί αριθμοί $(n_x, n_y, n_z, s_z) \leftrightarrow r$. Οι τρεις ακέραιοι $n_{x,y,z}$ καθορίζουν την ενέργεια του ηλεκτρονίου, ενώ ο s_z δηλώνει τον προσανατολισμό $(\uparrow,\downarrow)$ του σπιν [Σχ. 2.4].

Για τη στατιστική αντιμετώπιση του Σ_N δεν είναι απαραίτητο να ξέρουμε την ακριβή μορφή της μικροκατάστασης $|A_n,B_m,\Gamma_l,\ldots\rangle$. Αρκεί να γνωρίζουμε τους κβαντικούς αριθμούς r_o και τις αντίστοιχες ιδιοτιμές ενέργειας E_{r_o} ενός εξιδανικευμένου υποκατάστατου συστήματος $\Sigma^{(0)}$ [βλέπε εξ. (4.6)]. Στην πράξη βέβαια ποτέ σχεδόν δεν μετράμε ένα πλήρες σύνολο συμβιβαστών μεγεθών του Σ_N (ιδιαίτερα όταν $N \geq 3$). Η πλήρης κβαντική μέτρηση αν και είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

συμβιβαστή με τους νόμους της φυσικής, πράγμα που όπως είδαμε δεν ισχύει για την αντίστοιχη κλασσική μέτρηση, αποδεινύεται εργαστηριακά ανεφάρμοστη σε συστήματα πολλών μεταβλητών. Επομένως δεν γνωρίζουμε με ακρίβεια τη μικροκατάσταση ενός συστήματος πολλών βαθμών ελευθερίας και γι' αυτό αναγκαζόμαστε να περιγράψουμε τη μακροσκοπική συμπεριφορά του Σ_N με στατιστικομηχανικές μεθόδους.

3. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ

Η μικροκατάσταση $|\psi_t\rangle$ είναι μία δυναμική μεταβλητή που ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger (2.17). Αν αναπτύξουμε την $|\psi_t\rangle$ σε κάποια βάση $\{|n\rangle\}$ του χώρου H

$$|\psi_t\rangle = \sum_n c_n(t)\,|n\rangle\,, \quad c_n(t) = \langle n|\psi_t\rangle$$

η εξίσωση Schrödinger γίνεται

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)\,|n\rangle = \sum_n c_n \mathbf{H}\,|n\rangle$$

Προβολή της προηγούμενης ανυσματικής εξίσωσης στους "άξονες" $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle,\ldots$ δίνει (λόγω ορθοκανονικότητας) την εξίσωση Schrödinger για τα πλάτη πιθανότητας $c_n(t)$

$$i\hbar \frac{d}{dt}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ . \\ . \\ . \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \ldots \\ H_{21} & H_{22} & \ldots \\ . & & \\ . & & \\ . & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ . \\ . \\ . \end{pmatrix} \qquad (2.41)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι μιγαδικοί αριθμοί $H_{ij} \equiv \langle i|H|j\rangle$ είναι τα στοιχεία πίνακα του τελεστή **H** στη βάση $\{|n\rangle\}$. Η εξ. (2.35) που συναντήσαμε στο παράδειγμα (iii) είναι μία ειδική μορφή της (2.41).

Η κβαντική μέση τιμή ενός φυσικού μεγέθους **A** στη μικροκατάσταση $|\psi_t\rangle$ ορίζεται ως εξής

$$\langle A\rangle_\psi \equiv \langle\psi_t|A|\psi_t\rangle \tag{2.42}$$

Αν παραγωγίσουμε την (2.42) ως προς τον χρόνο, παίρνουμε

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_\psi = \langle\psi_t|A\,|\dot\psi_t\rangle + \langle\dot\psi_t|A|\psi_t\rangle + \langle\psi_t|\partial_t A\,|\psi_t\rangle$$

Η εξίσωση Schrödinger $|\dot\psi_t\rangle = (i\hbar)^{-1}\,\mathbf{H}\,|\psi_t\rangle$ έχει συζυγή $\langle\dot\psi_t| = -(i\hbar)^{-1}\langle\psi_t|\,\mathbf{H}$. Αντικατάσταση των δύο στην προηγούμενη σχέση δίνει

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_\psi = (i\hbar)^{-1}\langle\psi_t|AH|\psi_t\rangle - (i\hbar)^{-1}\langle\psi_t|HA|\psi_t\rangle + \langle\psi_t|\partial_t A\,|\psi_t\rangle$$

$$= (i\hbar)^{-1}\langle\psi_t|\,[A, H]\,|\psi_t\rangle + \langle\partial_t A\rangle_\psi$$

Άρα ισχύει το *θεώρημα Ehrenfest*:

$$i\hbar\,\frac{d\langle A\rangle_\psi}{dt} = \langle\psi_t|\,[A,H]\,|\psi_t\rangle + i\hbar\,\Big\langle\frac{\partial A}{\partial t}\Big\rangle_\psi \tag{2.43}$$

Από την (2.43) συμπεραίνουμε ότι η μέση τιμή φυσικού μεγέθους **A** είναι σταθερή όταν ο τελεστής του μεγέθους αυτού μετατίθεται με τον τελεστή της Χαμιλτόνιας και ισχύει $\partial_t A = 0$ (διατηρητικό σύστημα).

◆ **<u>Παράδειγμα</u>. Μέση ελεύθερη κίνηση σωματιδίου**

Εφαρμογή της εξ. (2.43) σε ελεύθερο σωμάτιο (κατ' εξοχήν διατηρητικό σύστημα) δίνει για το φυσικό μέγεθος $A = p_k$, $k = x,y,z$:

$$i\hbar\,\frac{d}{dt}\langle p_k\rangle_\psi = \langle\psi_t|\,[p_k,\ H = \sum_k p_k^2/2m\,]\,|\psi_t\rangle = 0$$

Αν $A=x$, από την εξ. (2.43) προκύπτει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle x \rangle_\psi = \langle \psi_t | [\mathbf{x}, \mathbf{p}_x^2/2m] | \psi_t \rangle = (2m)^{-1} \langle \psi_t [\mathbf{x}, \mathbf{p}_x^2] \psi_t \rangle$$

Όμως,

$$[\mathbf{x}, \mathbf{p}_x^2] \equiv \mathbf{x}\,\mathbf{p}_x^2 - \mathbf{p}_x^2\,\mathbf{x} = [\mathbf{x}, \mathbf{p}_x]\,\mathbf{p}_x + \mathbf{p}_x\,[\mathbf{x}, \mathbf{p}_x]$$

$$= i\hbar \mathbf{p}_x + \mathbf{p}_x\, i\hbar = 2i\hbar \mathbf{p}_x$$

Όμοια εργαζόμαστε για A = y και A = z. Βλέπουμε λοιπόν ότι ισχύει

$$\frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt} = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m}, \qquad \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = \vec{0} \tag{2.44}$$

Για μονοδιάστατη κίνηση με δυναμική ενέργεια όπως στο Σχ. 2.1(α) οι εξισώσεις (2.44) είναι όμοιες με τις κλασσικές εξισώσεις κίνησης (2.10) για το ίδιο πρόβλημα. Στη θέση της μέσης τιμής $\langle x \rangle$ είναι η κλασσική μεταβλητή x, ενώ στη θέση της μέσης τιμής $\langle p_x \rangle$ βρίσκεται η κλασσική μεταβλητή p_x. Αν για την αρχική κατάσταση $|\psi_o\rangle$ ισχύει $\langle x \rangle_o = L/2$ και $\langle p_x \rangle_o = p_o$, από τις (2.44) προκύπτει ότι οι *μέσες τιμές* $\langle x \rangle_t$ και $\langle p_x \rangle_t$ ακολουθούν την κλασσική φασική τροχιά (ΑΒΒΆΓΆΓΑ) του Σχ.2.1 (β). Είναι όμως φύσει αδύνατο να προσδιορίσουμε αιτιοκρατικά τις ίδιες τις ιδιοτιμές x και p_x σε κάθε χρονική στιγμή – βλέπε σχέση αβεβαιότητας (2.47). ♦

4. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ HEISENBERG

Δύο φυσικά μεγέθη A και B λέγονται *ασυμβίβαστα* όταν οι τελεστές τους δεν μετατίθενται: $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \neq 0$. Σε αυτή την περίπτωση είναι αδύνατη η ταυτόχρονη μέτρησή τους με απόλυτη ακρίβεια. Η αρχή της αβεβαιότητας δίνει το ποσοτικό μέτρο αυτής της διαπίστωσης. Αν $\langle A \rangle$ είναι η κβαντική μέση τιμή του μεγέθους A στην κατάσταση $|\psi\rangle$ [βλέπε εξ. (2.42)], τότε οι αντίστοιχες αβεβαιότητες (ΔA) και (ΔB) ορίζονται από τις σχέσεις

$$(\Delta A) \equiv (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{1/2}, \quad (\Delta B) \equiv (\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2)^{1/2} \tag{2.45}$$

Η αρχή της αβεβαιότητας βεβαιώνει ότι [βλέπε π.χ. Ταμβάκη (1990)]

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

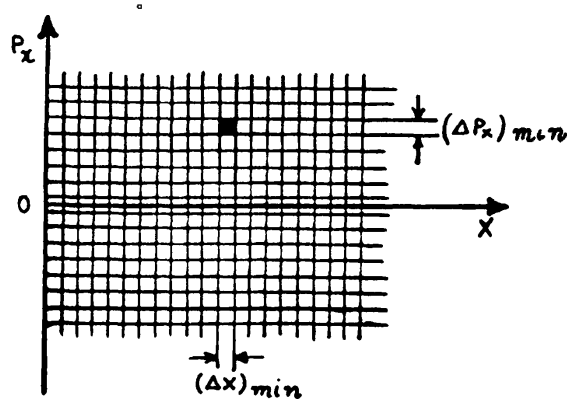
$$(\Delta A)\,(\Delta B) \geq |\langle\psi|\,[\mathbf{A},\mathbf{B}]\,|\psi\rangle| / 2 \qquad (2.46)$$

Αν $A = x$ και $B = p_x$, έχουμε $[x, p_x] = i\hbar$ και $|\langle\psi|\,[x, p_x]\,|\psi\rangle| = \hbar$ για κανονικοποιημένη $|\psi\rangle$. Άρα η σχέση (2.46) δίνει

$$(\Delta x)\,(\Delta p_x) \geq \hbar / 2 \qquad (2.47)$$

που είναι η γνωστότερη ειδική περίπτωση της γενικής σχέσης (2.46).

Η εξ. (2.47) βεβαιώνει ότι είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε τη θέση και την ορμή ενός σωματιδίου με απόλυτη ακρίβεια $\Delta x = \Delta p_x = 0$. Επομένως η κλασσική έννοια της *τροχιάς* σωματιδίου δεν έχει φυσικό περιεχόμενο στην κβαντική περιοχή. Τα μικροσκοπικά σωματίδια δεν κινούνται σαν κλασσικά υλικά σημεία. Είναι κυματοσωματιδιακές οντότητες χωρίς κλασσικά υποκατάστατα. Η κίνησή τους στο χώρο των φάσεων (q,p) έχει μιά *έμφυτη* απροσδιοριστία $(\Delta q) \cdot (\Delta p)$ με ελάχιστη τιμή της τάξεως της σταθεράς του Planck. Μια ταυτόχρονη ιδανική κλασσική μέτρηση θέσης και ορμής εντοπίζει ένα μονοδιάστατα κινούμενο σωματίδιο σε ένα και μόνο *σημείο* του χώρου των φάσεων, π.χ. στο σημείο Α του Σχ. 2.1(β). Μια ταυτόχρονη κβαντική μέτρηση θέσης και ορμής εντοπίζει το σωματίδιο σε μια *περιοχή* (κυψελίδα) του χώρου των φάσεων, με ελάχιστο "όγκο" ≈ h. Υποδιαίρεση του χώρου των φάσεων σε κυψελίδες μικρότερες από h (περίπου) δεν έχει φυσικό νόημα, γιατί οδηγεί σε λεπτομερέστερη ταυτόχρονη γνώση της θέσης x και της ορμής p_x του σωματιδίου από ό,τι επιτρέπει η αρχή της αβεβαιότητας (2.47). Βλέπε Σχ. 2.5.



$$(\Delta x)_{min} \cdot (\Delta p_x)_{min} \approx h$$

Σχήμα 2.5. Κβάντωση του κλασσικού χώρου των φάσεων λόγω της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg, σχέση (2.47).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

5. ΤΑΥΤΟΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ: ΜΠΟΖΟΝΙΑ - ΦΕΡΜΙΟΝΙΑ

Στην κλασσική μηχανική Ν ελεύθερα σωματίδια του *ίδιου* τύπου, π.χ. ηλεκτρόνια, είναι (θεωρητικά τουλάχιστον) διακρίσιμα, γιατί έχει νόημα και είναι διακρίσιμη η τροχιά του ενός από του άλλου. Ας εκτελέσουμε μια πλήρη κλασσική μέτρηση σε χρόνο $t = 0$ στο Σ_N. Το ηλεκτρόνιο που βρίσκουμε στη θέση $\vec{r}_1$ το λέμε 1ο, το ηλεκτρόνιο που βρίσκουμε στην $\vec{r}_2$ το λέμε 2ο, . . . , και αυτό στη θέση $\vec{r}_N$ το λέμε Νοστό. Λύνουμε κατόπιν τις εξισώσεις κίνησης του Σ_N και βρίσκουμε Ν διακρίσιμες τροχιές $\{\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \ldots, \vec{r}_N(t)\}$ που ξεχωρίζουν το καθένα ηλεκτρόνιο από τα υπόλοιπα N-1 σε *κάθε* χρονική στιγμή t.

Στην κβαντική μηχανική όμως δεν έχει νόημα η κλασσική έννοια "τροχιά σωματιδίου", όπως έχουμε εξηγήσει πιο πάνω. Μπορούμε βέβαια θεωρητικά να εντοπίσουμε στον χώρο με απόλυτη ακρίβεια (άρα να αριθμήσουμε) τα ηλεκτρόνια σε $t= 0$, γιατί οι θέσεις $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N$ είναι συμβιβαστά μεγέθη, αλλά η αρχή της αβεβαιότητας (2.47) αποκλείει κάθε πρόβλεψη για τις θέσεις $\vec{r}_1(t), \ldots, \vec{r}_N(t)$, αφού π.χ. $\Delta x_1(t=0) = 0$ σημαίνει $\Delta p_{1x}(t = 0) \approx \hbar [\Delta x_1(t=0)]^{-1} = \infty$. Τα ηλεκτρόνια αμέσως μετά τον εντοπισμό τους σαν να αποκτούν απροσδιόριστες συνιστώσες ορμής, οπότε αν μετρήσουμε σε χρόνο $t > 0$ τη θέση ενός από αυτά δεν ξέρουμε για ποιό από τα Ν πρόκειται. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι

Στην κβαντική μηχανική είναι φύσει αδύνατο να διακρίνουμε μεταξύ τους μη εντοπισμένα σωματίδια του ίδιου τύπου (=ταυτοτικά) (2.48)

Η πρόταση (2.48) έχει μεγάλη σημασία για τη στατιστική μηχανική, γι' αυτό αξίζει να μελετηθεί περισσότερο. Ας θεωρήσουμε ένα κβαντικό σύστημα *δύο* ταυτοτικών σωματιδίων, το Σ_2. Αφού τα σωματίδια είναι ταυτοτικά η (2.48) "λέει" ότι είναι μη διακρίσιμα για τη φυσική. Στο μαθηματικό φορμαλισμό βέβαια έχουμε (ευτυχώς!) την ικανότητα να διακρίνουμε τα δύο σωματίδια, π.χ. από τις συντεταγμένες τους στον τρισδιάστατο χώρο. Μπορούμε να γράψουμε τη μικροκατάσταση του Σ_2: $|r_1,r_2>$, όπου r_i είναι ένα πλήρες σύνολο κβαντικών αριθμών για το σωματίδιο $i=1,2$ – βλέπε § 2.Β.2. Για να επαληθεύει όμως η κανονικοποιημένη κατάσταση $|r_1,r_2>$ την πρόταση (2.48) θα πρέπει να μην

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αλλάξει ουσιαστικά μορφή και μέτρο όταν εναλλάξουμε τα δύο ταυτοτικά σωματίδια. Δηλαδή πρέπει να έχουμε

$$|r_2,r_1> = \alpha\, |r_1,r_2> \qquad (2.49)$$

όπου α είναι μιγαδικός αριθμός. Η κοινή κανονικοποίηση των δύο καταστάσεων απαιτεί $<r_1,r_2|r_1,r_2> = <r_2,r_1|r_2,r_1> = 1$, που σημαίνει λόγω της (2.49)

$$\alpha\alpha^* = 1 \qquad (2.50)$$

Αν εναλλάξουμε πάλι τα δύο ταυτοτικά σωματίδια στην $|r_2,r_1>$ ξαναγυρίζουμε στην κατάσταση $|r_1,r_2>$ με την ίδια "συνταγή" όπως στην εξίσωση (2.49). Έχουμε λοιπόν $|r_1,r_2> = \alpha\, |r_2,r_1>$. Η (2.49) δίνει $|r_2,r_1> = \alpha\, |r_1,r_2> = \alpha^2\, |r_2,r_1>$. Συνεπώς ισχύει $\alpha^2 = 1$. Άρα έχουμε λόγω της εξ. (2.50), $\alpha = \pm 1$ και η εξ. (2.49) γίνεται

$$|r_2,r_1> = \pm\, |r_1,r_2> \qquad (2.51)$$

Κάθε μικροκατάσταση λοιπόν του Σ_2 είναι είτε *συμμετρική* (δηλαδή αμετάβλητη στην εναλλαγή των δύο ταυτοτικών σωματιδίων), είτε *αντισυμμετρική* (δηλαδή αλλάζει πρόσημο όταν τα δύο σωματίδια εναλλάσσονται). Το προηγούμενο συμπέρασμα μπορεί αμέσως να γενικευθεί στην περίπτωση συστήματος N ταυτοτικών σωματιδίων. Τα σωματίδια που περιγράφονται από συμμετρικές μικροκαταστάσεις ονομάζονται *μποζόνια* και λέμε ότι ακολουθούν στατιστική Bose-Einstein (BE), ενώ τα ταυτοτικά σωματίδια που περιγράφονται από αντισυμμετρικές μικροκαταστάσεις ονομάζονται *φερμιόνια* και λέμε ότι ακολουθούν στατιστική Fermi-Dirac (FD).

Το είδος της στατιστικής που ακολουθεί κάθε σωματίδιο εξαρτάται από το σπιν του. Μπορεί να δείξει κανείς στα πλαίσια της σχετικιστικής κβαντικής θεωρίας πεδίου ότι τα σωματίδια που έχουν ακέραιο σπιν είναι μποζόνια, ενώ αυτά που έχουν σπιν ημιπεριττό ακέραιο (1/2, 3/2 κ.λ.π.) είναι φερμιόνια.

Μια βασική ιδιότητα των φερμιονίων είναι ότι ακολουθούν την *απαγορευτική αρχή του Pauli*, που απαγορεύει σε δύο ταυτοτικά φερμιόνια να έχουν ίδιους κβαντικούς αριθμούς. Πράγματι, αν θέσουμε $r_1 = r_2 \equiv r$ στην αντισυμμετρική από τις μικροκαταστάσεις (2.51), παίρνουμε $|r,r> = -|r,r> \leftrightarrow |r,r> = 0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

♦ **Παράδειγμα 1. Διακρίσιμα ιδανικά μόρια**

"Ιδανικά μόρια" σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση των μορίων του συστήματος Σ_N είναι αμελητέα. Επομένως η Χαμιλτόνια του συστήματος H_Σ χωρίζεται σε N όρους, ένας όρος για κάθε διακρίσιμο μόριο

$$H_\Sigma = H_1 + H_2 + \ldots + H_N \Rightarrow \mathbf{H}_\Sigma = \sum_{k=1}^{N} \mathbf{H}_k \tag{2.52}$$

Η αντίστοιχη εξίσωση ιδιοτιμών στην αναπαράσταση θέσης είναι

$$\mathbf{H}_\Sigma \, \psi_r = E_r \, \psi_r \tag{2.53}$$

Η (ανεξάρτητη χρόνου) διαφορική εξίσωση Schrödinger (2.53) για όλο το σύστημα Σ_N αναλύεται με τη μέθοδο διαχωρισμού των μεταβλητών σε N διαφορικές εξισώσεις, μια για κάθε διακρίσιμο μόριο, λόγω της ιδιότητας (2.52).

Συγκεκριμένα, αφού τα μόρια είναι διακρίσιμα και ιδανικά, μπορούμε να ζητήσουμε μία λύση της (2.53) σε παραγοντική μορφή

$$\psi_r = \psi_{r_1} \cdot \psi_{r_2} \ldots \psi_{r_N} \tag{2.54}$$

Αν αντικαταστήσουμε την ολική μικροκατάσταση (2.54) και τον τελεστή (2.52) στην (2.53) και λάβουμε υπόψη ότι ο όρος $\mathbf{H}_k$ δρα μόνο στον παράγοντα ψ_{r_k}, k =1,2,. . .,N, παίρνουμε το επόμενο σύστημα διαφορικών εξισώσεων

$$\mathbf{H}_k \, \psi_{r_k} = \varepsilon_{r_k} \, \psi_{r_k}, \quad k = 1,2, \ldots, N, \qquad \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_{r_k} = E_r \tag{2.55}$$

Από τη (2.54) συμπεραίνουμε ότι η μικροκατάσταση $|r\rangle$ του συστήματος των N διακρίσιμων ιδανικών μορίων γράφεται

$$|r\rangle = |\, r_1, r_2, \ldots, r_N\rangle \tag{2.56}$$

όπου r_k είναι ένα πλήρες σύνολο κβαντικών αριθμών για το μόριο υπ' αριθμόν k. Το παράδειγμα αυτό δίνει τη θεωρητική βάση για τη στατιστική μελέτη διαφόρων ιδανικών συστημάτων, όπως ο παραμαγνητικός κρύσταλλος, ο ταλαντωτικός κρύσταλλος και το τέλειο κλασσικό αέριο. ♦

ΜΑΝΕΣΗΣ

♦ **Παράδειγμα 2. Ταυτοτικά ιδανικά μόρια**

"Ταυτοτικά μόρια" σημαίνει μη διακρίσιμα εκ φύσεως ή πλεγματικής θέσεως – βλέπε πρόταση (2.48). Άρα το σύστημα $\Sigma_N(V)$ είναι ένα *κβαντικό* (ή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ημικλασσικό) *ρευστό* και μάλιστα *τέλειο* λόγω της ιδανικότητας των μορίων. Η απαρίθμηση των μικροκαταστάσεων του Σ_N είναι τώρα διαφορετική από αυτή του προηγούμενου παραδείγματος. Βάζουμε αρχικά *ένα* μόριο μέσα στον όγκο V. Λύνουμε τη μονοσωματιδιακή εξίσωση ιδιοτιμών ενέργειας :

$$\mathbf{H}_1 \psi_i^{(1)} = \varepsilon_i^{(1)}(V)\ \psi_i^{(1)}, \quad i = 1,2,3,... \tag{2.57}$$

και βρίσκουμε τις αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις $\{\psi_i^{(1)}\}$ και το φάσμα ιδιοτιμών $\{\varepsilon_i^{(1)}(V)\}$ – όπως στα Σχ. 2.3,4 για ένα ηλεκτρόνιο σε κύβο. Ο δείκτης i στη (2.57) συμβολίζει ένα πλήρες σύνολο κβαντικών αριθμών για ένα μόριο. Για το ηλεκτρόνιο του παραδείγματος (iv), σελ. 35, έχουμε

$$i \to (n_x, n_y, n_z, s_z), \quad n_{x,y,z} = 1,2,\ldots, \quad s_z = \pm \hbar/2 \tag{2.58}$$

Προσθέτουμε τώρα ένα-ένα τα υπόλοιπα μόρια στον όγκο V. Αφού το κάθε μόριο δεν διακρίνεται από τα άλλα, δεν έχει νόημα να ρωτήσουμε: "*το* 1ο μόριο σε ποιά $\psi_i^{(1)}$ θα βρεθεί, *το* 2ο μόριο σε ποιά $\psi_i^{(1)}$ θα βρεθεί, ..., *το* Νοστό μόριο σε ποιά $\psi_i^{(1)}$ θα βρεθεί;" – όπως έγινε στο προηγούμενο παράδειγμα 1 που γράψαμε τη μικροκατάσταση (2.56). Νόημα έχει τώρα μόνο το ερώτημα : "*πόσα* μόρια (n_i) από τα N θα βρεθούν στη μονοσωματιδιακή μικροκατάσταση $\psi_i^{(1)}$, i = 1,2,...;". Η απάντηση στο ερώτημα αυτό μας δίνει τη *μέγιστη πληροφόρηση* που επιτρέπουν οι νόμοι της κβαντομηχανικής για ένα ιδανικό σύστημα ταυτοτικών μορίων. Η πληροφόρηση αυτή κωδικοποιημένη στη μορφή $(n_1,n_2,...,n_\infty)$ προσδιορίζει μονοσήμαντα τη μικροκατάσταση $|r\rangle$ του συστήματος Σ_N

$$|r\rangle = |\, n_1,n_2,...,n_\infty\rangle, \quad \sum_{i=1}^{\infty} n_i = N \tag{2.59}$$

Ο ακέραιος αριθμός $n_i \geq 0$ λέγεται *αριθμός κατάληψης* της μονοσωματιδιακής ιδιοσυνάρτησης $\psi_i^{(1)}$. Αν τα μόρια είναι μποζόνια (ακέραιο σπιν), κάθε αριθμός κατάληψης μπορεί να πάρει οποιαδήποτε μη-αρνητική τιμή. Αν τα μόρια είναι φερμιόνια (σπιν 1/2, 3/2, ...), κάθε αριθμός κατάληψης μπορεί να πάρει δύο τιμές: 0 ή 1, γιατί η αρχή του Pauli απαγορεύει σε δύο ταυτοτικά φερμιόνια να έχουν ίδιους κβαντικούς αριθμούς i. Ισχύει λοιπόν

$$n_i = \begin{cases} 0,1,2,3,... & \text{για μποζόνια} \\ 0,1 & \text{για φερμιόνια} \end{cases} \quad \blacklozenge \tag{2.60}$$



ΚΕΦΑΛΑΙΟ

3

ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

- Όπως αποδεικνύει η καθημερινή εμπειρία, ένα μακροσκοπικό φυσικό σύστημα Σ_N ($N \sim 10^{23}$) μπορεί να περιγραφεί με πολύ λίγες ($<<10^{23}$) *μακροσκοπικές παραμέτρους*, όπως ο όγκος V, η πίεση P, η θερμοκρασία T, η πυκνότητα ρ κ.λ.π. Αν Σ_N είναι π.χ. ο συμπιεσμένος αέρας ενός τροχού αυτοκινήτου, ο μέσος οδηγός γνωρίζει ότι η (καλή) κατάσταση των ελαστικών του εξαρτάται από την πίεση του αέρα.

Οι έννοιες "μακροσκοπικό" και "μικροσκοπικό" μέγεθος είναι ως ένα βαθμό ανθρωπομορφικές. Εξαρτώνται από το μέγεθος και τις ικανότητες του ανθρώπου-παρατηρητή (βλέπε Σχ. 1, Κεφ. 1). Οι μακροσκοπικές παράμετροι μπορούν κατά κανόνα να γίνουν άμεσα αντιληπτές από τις αισθήσεις του ανθρώπου. Μακροσκοπικές μεταβολές του όγκου φαίνονται και με το γυμνό μάτι, ενώ η αίσθηση της αφής αντιδρά άμεσα σε μεταβολές της πίεσης ή της θερμοκρασίας. Ένα σημαντικό μέγεθος που συνδέει τον μικρόκοσμο με τον μακρόκοσμο είναι ο αριθμός Avogadro

$$N_0 = 6.0221367(36) \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \qquad (3.1)$$

Ο αριθμός αυτός είναι το πλήθος των ατόμων άνθρακα σε 12 gr καθαρού ισοτόπου $^{12}_{6}C$, δηλαδή σε 1 mol του ισοτόπου αυτού, και είναι ασύλληπτα τεράστιος. Δώδεκα γραμμάρια καρβουνόσκονη περιέχει περίπου ένα τρισεκατομμύριο τρισεκατομμύρια άτομα! Το όριο της διακριτικής ικανότητας ενός κανονικού ανθρώπινου ματιού σε απόσταση 25 cm είναι περίπου μια

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σφαίρα με διάμετρο ένα εκατοστό του εκατοστού (= μύτη μιας καρφίτσας) και όγκο $\delta V = (\pi/6)\ (10^{-2}\ cm)^3$. Η μέση διάμετρος ενός ατόμου σιδήρου είναι περίπου 10^{-8} cm. Επομένως στη μύτη μιας καρφίτσας "χωράνε" ~ $10^{-6} \times 10^{24} = 10^{18}$ άτομα, που είναι ένας πάρα πολύ μεγάλος αριθμός. Το συμπέρασμα που βγαίνει από αυτή τη στοιχειώδη αριθμητική είναι ότι

Από μακροσκοπική σκοπιά το φυσικό σύστημα

Σ_N, N-N_0, μπορεί να θεωρηθεί σαν συνεχές μέσο. (3.2)

Ως φυσικό διαφορικό στοιχείο όγκου του συνεχούς αυτού μέσου θεωρείται ένα στοιχείο όγκου όπως το προηγούμενο δV, που είναι μακροσκοπικά αμελητέο αλλά μικροσκοπικά τεράστιο

$$V_1 << \delta V << V_N \qquad (3.3)$$

Η θεμελιακή πρόταση (3.2) οδηγεί σε μια μαθηματικά κλειστή μακροσκοπική περιγραφή του Σ_N μέσω των διαφορικών εξισώσεων της μηχανικής του συνεχούς μέσου και της θερμοδυναμικής εμπειρίας. Η μακροσκοπική περιγραφή είναι κλειστή, όταν οι αρχικές τιμές των μακροσκοπικών παραμέτρων καθορίζουν μονοσήμαντα τις μελλοντικές τιμές τους μέσω ενός συστήματος *φαινομενολογικών* εξισώσεων που υπακούουν.

Ο ελάχιστος αριθμός παραμέτρων που είναι απαραίτητος για μια κλειστή μακροσκοπική περιγραφή του Σ_N καθορίζει τη μακροκατάσταση R_t του συστήματος. Στη γενική περίπτωση η μακροκατάσταση R_t και οι φαινομενολογικές εξισώσεις που υπακούει εξαρτώνται από τον χρόνο t. Τέτοιο παράδειγμα έχουμε στο φαινόμενο της *γνήσιας διάχυσης*, όπου η μακροκατάσταση R_t καθορίζεται από την πυκνότητα μάζας, $\delta M/\delta V$, της διαχεόμενης ουσίας :

$$R_t \text{ (γνήσια διάχυση)} \leftrightarrow \rho_t(\vec{r}) = \delta M / \delta V$$

Η μακροσκοπική παράμετρος $\rho_t(\vec{r})$ ικανοποιεί τη φαινομενολογική *εξίσωση διάχυσης*

$$\frac{\partial \rho_t(\vec{r})}{\partial t} = D\, \nabla^2 \rho_t(\vec{r}) \qquad (3.4)$$


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης και ∇^2 ο τελεστής της Λαπλασιανής $\nabla^2 \equiv \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$. Η μακροσκοπική περιγραφή του φαινομένου της γνήσιας διάχυσης είναι κλειστή, γιατί η αρχική τιμή της μακροκατάστασης , $R_o \leftrightarrow \rho_o(\vec{r})$, καθορίζει μονοσήμαντα κάθε μελλοντική της τιμή, $R_t \leftrightarrow \rho_t(\vec{r})$, μέσω της διαφορικής εξίσωσης (3.4) και καταλλήλων συνοριακών συνθηκών που εξαρτώνται από τη φύση του συστήματος.

Όταν το Σ_N ($N \sim N_o$) είναι απομονωμένο, γνωρίζουμε εμπειρικά ότι η μακροκατάστασή του R_t τείνει βαθμιαία σε μια μόνιμη ευσταθή κατάσταση, την κατάσταση ΘΙ

$$\lim_{t\to\infty} R_t \equiv (\text{κατάσταση ΘΙ}) \tag{3.5}$$

Ο κλάδος της φυσικής που περιγράφει μακροσκοπικά καταστάσεις ΘΙ λέγεται *κλασσική θερμοδυναμική*. Ο κλάδος της στατιστικής φυσικής που μελετάει τις καταστάσεις ΘΙ ενός συστήματος Σ_N πολλών βαθμών ελευθερίας είναι η *στατιστική θερμοδυναμική*.

Από τα εισαγωγικά σχόλια που προηγήθηκαν συμπεραίνουμε ότι για να περιγράψουμε μακροσκοπικά ένα φυσικό σύστημα πρέπει:

- Να βρούμε τις φαινομενολογικές εξισώσεις του συστήματος.
- Να ξέρουμε τη μακροκατάσταση R_{t_o}, σε κάποια χρονική στιγμή t_o.
- Να λύσουμε τις φαινομενολογικές εξισώσεις ως προς R_t.

Στις επόμενες ενότητες του κεφαλαίου αυτού θα ασχοληθούμε διεξοδικότερα με την εξαρτημένη και την ανεξάρτητη από τον χρόνο μακροσκοπική περιγραφή.

Α. ΔΙΑΧΥΣΗ

Η διάχυση είναι ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας λόγω κινητικότητας των μορίων. Όταν ανοίγουμε ένα δοχείο με άρωμα, η μυρωδιά φθάνει σε λίγο χρόνο και στα πιο μακρινά σημεία ενός κλειστού δωματίου, λόγω της μεταφορικής και χαοτικής κίνησης των μορίων του αρώματος. Αν πέσει μια σταγόνα μελάνης σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ένα ποτήρι με νερό, τα μόρια της μελάνης διαχέονται στο νερό και μετά από λίγο κατανέμονται σχεδόν ομοιόμορφα. Αν παραβλέψουμε τη συστηματική μεταφορική κίνηση των μορίων της μελάνης λόγω του πεδίου βαρύτητας (καθίζηση), η άλλη συνιστώσα, η *χαοτική*, είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο της γνήσιας διάχυσης που θα μελετήσουμε τώρα μακροσκοπικά.

1. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Η διάχυση είναι εκ φύσεως ένα χρονοεξαρτώμενο φαινόμενο. Προϋποθέτει την ύπαρξη μιας ανομοιογενούς αρχικής κατανομής των μορίων και με την πάροδο του χρόνου τείνει να ισοκατανείμει τα μόρια αυτά σε όλο τον χώρο. Τό φυσικό σύστημα Σ_N ($N \sim N_0$) απαρτίζεται από N μόρια (π.χ. μελάνης) που διαχέονται χαοτικά σε ένα αδρανές υπόστρωμα (π.χ. νερό).

Από μακροσκοπικής σκοπιάς το Σ_N μπορεί να θεωρηθεί σαν συνεχές μέσο [πρόταση (3.2)] που περιγράφεται μαθηματικά με δυο συναρτήσεις : το βαθμωτό πεδίο πυκνότητας μάζας

$$\rho_t(\vec{r}) \equiv \frac{\delta M}{\delta V} = m \frac{\delta n_t(\vec{r})}{\delta V} \tag{3.6}$$

και το ανυσματικό πεδίο *ταχύτητας ροής* της διαχεόμενης μάζας

$$\vec{v}_t(\vec{r}) = \frac{\delta \vec{r}_1}{\delta t} \tag{3.7}$$

Στην εξίσωση (3.6) το m συμβολίζει τη μάζα *ενός* μορίου μελάνης, και το $\delta n_t(\vec{r})$ συμβολίζει τον αριθμό μορίων μελάνης που περιέχει το φυσικό διαφορικό στοιχείο όγκου δV στη θέση $\vec{r}$ σε χρόνο t. Η ολική μάζα της μελάνης είναι

$$M = \int_V dV\, \rho_t(\vec{r}) = m \cdot N \tag{3.8}$$

Τα δυο μακροσκοπικά πεδία $\rho_t(\vec{r})$ και $\vec{v}_t(\vec{r})$ δεν είναι ανεξάρτητα. Συνδέονται μέσω της φαινομενολογικής *εξίσωσης συνεχείας*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \tag{3.9}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

που εκφράζει τη διατήρηση της διαχεόμενης μάζας στο Σ_N, και του πειραματικού *νόμου του Fick.*

$$\rho\vec{v} = - D \vec{\nabla} \rho \qquad (3.10)$$

Ο νόμος αυτός ισχύει για μικρές ανομοιογένειες στην πυκνότητα $\rho(\vec{r})$ μιας γνήσια διαχεόμενης ουσίας. Οι εξισώσεις (3.9,10) είναι οι φαινομενολογικές εξισώσεις του συστήματος. Αντικατάσταση της (3.10) στην (3.9) δίνει τη γνωστή εξίσωση της γνήσιας διάχυσης (3.4).

2. ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

i. ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ – ΛΥΣΗ

Μια σταγόνα μελάνης μάζας M πέφτει σε χρόνο t = 0 στο κέντρο x = 0 ενός μονοδιάστατου "δοχείου" με νερό, μήκους 2L. Ζητείται η πυκνότητα της μελάνης, $\rho_t(x)$, για κάθε $x \in [-L, L]$ και $t > 0$. Η εξίσωση γνήσιας διάχυσης (3.4) σε μια διάσταση γίνεται

$$\frac{\partial \rho_t(x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_t(x)}{\partial x^2} \qquad (3.11)$$

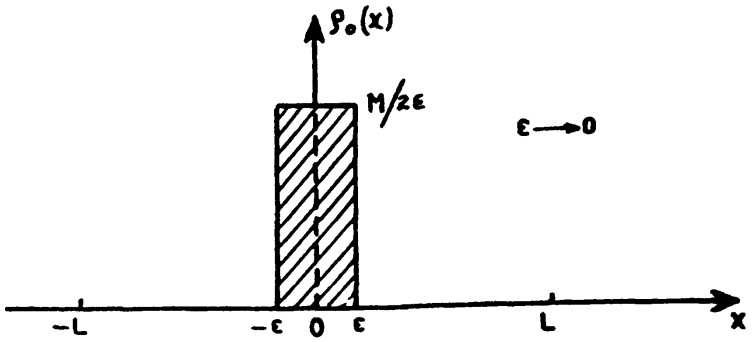
Ως αρχική κατανομή $\rho_0(x)$ μπορούμε να θεωρήσουμε τη συνάρτηση που απεικονίζεται στο Σχ. 3.1. Οι συνοριακές συνθήκες του προβλήματος είναι τύπου Neumann

$$\frac{\partial \rho_t(x)}{\partial x}\Big|_{x=-L} = \frac{\partial \rho_t(x)}{\partial x}\Big|_{x=L} = 0 \ , \qquad \forall\, t > 0 \qquad (3.12)$$

γιατί τα μόρια της μελάνης δεν μπορούν να περάσουν τα τοιχώματα του δοχείου στα σημεία $x = \pm L$, οπότε ισχύει $v_x(\pm L) = 0$, από την οποία προκύπτει η εξίσωση (3.12) λόγω της (3.10).

Αφού η γνήσια διάχυση εξελίσσεται ισότροπα στο χώρο, θα έχουμε $\rho_t(x) = \rho_t(-x)$ οπότε η συνάρτηση $\rho_t(x)$ μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά συνημιτόνου κατά Fourier :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.1. Η αρχική κατανομή πυκνότητας της μελάνης στο "δοχείο" $x \in [-L, L]$. Στο τέλος των υπολογισμών θα πάρουμε το όριο $\varepsilon \to 0$ γιατί υποθέτουμε ότι η σταγόνα πέφτει σε ένα σημείο του δοχείου, στο κέντρο x=0. Στο όριο αυτό έχουμε $\lim \rho_0(x) = M \cdot \delta(x)$, όπου $\delta(x)$ είναι η συνάρτηση Dirac: $\delta(x) = 0$ για $x \neq 0$, αλλά το ολοκλήρωμά της σε όλο το χώρο είναι μονάδα.

$$\varrho_t(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\varrho}_t(k_n) \cos k_n x \tag{3.13}$$

Οι συντελεστές Fourier $\tilde{\varrho}_t(k_n)$ δίνονται από τα ολοκληρώματα

$$\tilde{\varrho}_t(k_0) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} dx\, \varrho_t(x)$$

$$\tilde{\varrho}_t(k_n) = \frac{1}{L} \int_{-L}^{L} dx\, \varrho_t(x) \cos k_n x\,, \quad n>0 \tag{3.14}$$

Αντικατάσταση του αναπτύγματος (3.13) στις συνοριακές συνθήκες (3.12) δίνει

$$\sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\varrho}_t(k_n)\, k_n \sin(\pm k_n L) = 0, \quad \forall\, t > 0 \tag{3.15}$$

Η (3.15) ισχύει μόνο αν το μέγεθος k_n παίρνει *διάκριτες* τιμές

$$k_n = \frac{n\pi}{L}\,, \; n = 0,1,2,\ldots \tag{3.16}$$

Αντικατάσταση της εξ. (3.13) στη διαφορική εξίσωση (3.11) δίνει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{n=0} [\dot{\tilde{\varrho}}_t + Dk_n^2 \tilde{\varrho}_t] \cos k_n x = 0, \quad \forall x \in [-L,L] \tag{3.17}$$

Η (3.17) ισχύει μόνο αν ο συντελεστής του $\cos k_n x$ μηδενίζεται

$$\frac{d\tilde{\varrho}_t(k_n)}{dt} + Dk_n^2 \tilde{\varrho}_t(k_n) = 0, \quad n = 0,1,2,\ldots \tag{3.18}$$

Βλέπουμε ότι ο μετασχηματισμός Fourier (3.13) μετέτρεψε την αρχική εξίσωση με μερικές παραγώγους (3.11) στις απλές γραμμικές διαφορικές εξισώσεις (3.18), που μπορούν να λυθούν αμέσως

$$\tilde{\varrho}_t(k_n) = \exp(-Dk^2_n t)\ \tilde{\varrho}_0(k_n), \quad n = 0,1,2,\ldots \tag{3.19}$$

Αντικατάσταση των εξ. (3.19) στην (3.13) δίνει τη ζητούμενη πυκνότητα της μελάνης, αν είναι γνωστοί οι συντελεστές $\tilde{\varrho}_0(k_n)$. Οι συντελεστές αυτοί υπολογίζονται από τις εξ. (3.14) και το Σχ. 3.1

$$\tilde{\varrho}_0(k_0) = \frac{1}{2L} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \left(\frac{M}{2\varepsilon}\right) = \frac{M}{2L} \tag{3.20}$$

$$\tilde{\varrho}_0(k_n) = \frac{1}{L} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \left(\frac{M}{2\varepsilon}\right) \cos k_n x$$

$$= \frac{M}{L} \left(\frac{\sin k_n \varepsilon}{k_n \varepsilon}\right) \underset{\varepsilon \to 0}{\longrightarrow} \frac{M}{L}, \quad \forall n > 0 \tag{3.21}$$

Επομένως η πυκνότητα (3.13) γίνεται, λόγω των εξ. (3.16,19,20, 21) :

$$\varrho_t(x) = \frac{M}{L} \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-D \frac{\pi^2 n^2}{L^2} t\right) \cos\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \right] \tag{3.22}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii. ΚΑΤΑΛΗΚΤΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ

Όταν $t \to \infty$, η πυκνότητα (3.22) προσεγγίζει τη σταθερή τιμή $\lim \rho_t = M/2L$. Βλέπουμε ότι μετά από πολύ χρόνο η μελάνη κατανέμεται *ομοιόμορφα* σε όλο το μήκος του "δοχείου". Παρατηρούμε ότι όταν ισχύει

$$t >> \frac{L^2}{D\pi^2} \equiv \tau \tag{3.23}$$

τότε $\rho_t(x) \approx M/2L$. Η σταθερά $\tau = L^2/D\pi^2$ είναι ο χρόνος χαλάρωσης του συστήματος, που καθορίζει πόσο γρήγορα θα καταλήξει το Σ_N στην κατάσταση Θl.

Όταν $L \to \infty$, η σειρά στην εξ. (3.22) μπορεί να προσεγγισθεί με ολοκλήρωμα βάσει του αθροιστικού τύπου Euler

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \approx \int_0^{\infty} dn\ f(n) + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) + \ldots \tag{3.24}$$

Έχουμε τότε

$$\rho_t(x) \approx \frac{M}{L} \int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} \cos \gamma n\, dn \tag{3.25}$$

όπου $\alpha \equiv \pi^2 Dt/L^2$ και $\gamma \equiv \pi x/L$. Είναι εύκολο να δείξουμε ότι ισχύει

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\xi^2} \cos \gamma\xi\, d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha\xi^2 + i\gamma\xi)}\, d\xi = e^{-\gamma^2/4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

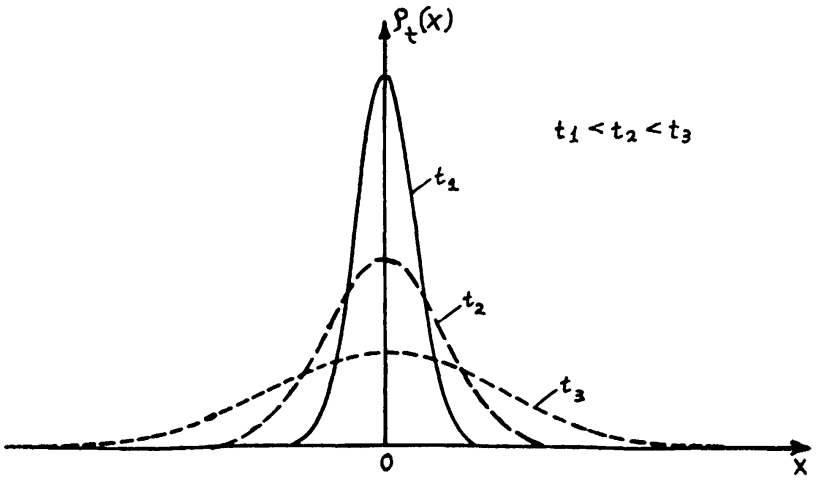
(γιατί $e^{i\gamma\xi} = \cos \gamma\xi + i \sin \gamma\xi$, ενώ $e^{-\alpha\xi^2} \sin \gamma\xi$: περιττή), οπότε η (3.25) δίνει

$$\rho_t(x) = M (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad L \to \infty \tag{3.26}$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα (3.26) θα καταλήγαμε αν (για $L \to \infty$) χρησιμοποιούσαμε ολοκλήρωμα Fourier αντί της σειράς (3.13). Το επόμενο Σχ. 3.2 δείχνει τρία στιγμιότυπα της πυκνότητας $\rho_t(x)$ όταν $L \to \infty$ σε τρεις διαδοχικούς χρόνους $t_1 < t_2 < t_3$. Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι η *"μελανή κηλίδα"* σιγά-σιγά μεγαλώνει. Με βάση την (3.26) μπορούμε να ορίσουμε την ακτίνα, $x_\chi(t)$, της "μελανής κηλίδας" ως το χαρακτηριστικό μήκος που δίνει $\rho_t(x_\chi) = \rho_t(0) \cdot e^{-1}$. Από την (3.26) συμπεραίνουμε ότι

$$x_\chi(t) = \sqrt{4Dt} \tag{3.27}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.2. Η πυκνότητα της διαχεόμενης μελάνης σε τρία στιγμιότυπα $t_1<t_2<t_3$. Η αρχική κατανομή $\rho_0(x)$ δίνεται στο Σχ. 3.1 με $L \to \infty$.

Αν κινηματογραφήσουμε τη διάχυση της μελάνης στο χρονικό διάστημα $[t_1, t_3]$ του Σχ. 3.2 και μετά προβάλουμε την ταινία από το τέλος προς την αρχή $(t \to -t)$, θα δούμε στην οθόνη μια σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή (στιγμιότυπο t_3) να γίνεται όλο και πιο ανομοιόμορφη στο κέντρο του δοχείου (στιγμιότυπο t_1 του Σχ. 3.2.)! Μια τέτοια όμως εξέλιξη του φαινομένου ποτέ δε συμβαίνει αυθόρμητα στη φύση. Η διάχυση είναι *μη αντιστρεπτό* φαινόμενο. Η κατανομή $\rho_{-t}(\vec{r})$ δεν ικανοποιεί την ίδια εξίσωση (3.4) που ικανοποιεί η $\rho_t(\vec{r})$.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Η λύση της διαφορικής εξίσωσης (3.4) γνήσιας διάχυσης σταγόνας μελάνης στον *τρισδιάστατο* χώρο $\mathbf{R}^3$ είναι η (προφανής) γενίκευση της μονοδιάστατης λύσης (3.26)

$$\rho_t(\vec{r}) = M\,(4\pi Dt)^{-3/2}\,\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \qquad (3.28)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Β. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Η κλασσική θερμοδυναμική είναι μια χρονοανεξάρτητη μακροσκοπική θεωρία της θερμότητας. Επιδίωξή της είναι η εμπειρική περιγραφή των καταστάσεων ΘΙ και η μελέτη των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τη μετάβαση του συστήματος $\Sigma_{N\sim N_0}$ από μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας Α σε μια άλλη Β. Πιο κατάλληλη ονομασία θα ήταν "θερμοστατική", αλλά έχει επικρατήσει ο αρχικός όρος "θερμοδυναμική", τον οποίο και ακολουθούμε.

Η κλασσική θερμοδυναμική παρέχει το απαραίτητο εμπειρικό *κριτήριο* της κβαντικής θεωρίας πολλών βαθμών ελευθερίας σε καταστάσεις (σχεδόν) ανεξάρτητες από τον χρόνο. Τα στατιστικά μεγέθη που αντιστοιχούν στις εμπειρικές θερμοδυναμικές μεταβλητές (θερμοκρασία, πίεση, ενέργεια, εντροπία κ.λ.π.) θα πρέπει να ικανοποιούν τις φαινομενολογικές σχέσεις της κλασσικής θερμοδυναμικής. Απαραίτητη λοιπόν προϋπόθεση για την αξιολόγηση της κβαντικής στατιστικής φυσικής σε χρονοανεξάρτητες περιπτώσεις είναι η κατανόηση των βασικών εννοιών και νόμων της θερμοδυναμικής.

1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ

i. ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

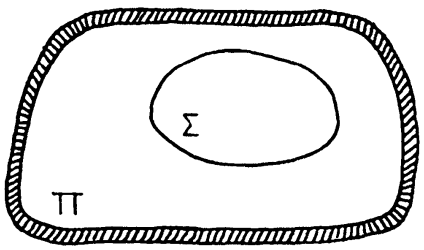
Όταν η κατάσταση του περιβάλλοντος Π διατηρείται σταθερή, το μακροσκοπικό σύστημα Σ καταλήγει σε μια μόνιμη και ευσταθή κατάσταση $R_{\theta,\iota}$ (Σ/Π), μηδενικής ολικής ορμής και στροφορμής, που λέγεται κατάσταση ΘΙ του Σ ως προς το Π (Σχ. 3.3). Οι μακροσκοπικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν την $R_{\theta,\iota}$ (Σ/Π) είναι ανεξάρτητες του χρόνου. Στην κλασσική θερμοδυναμική δεν μας ενδιαφέρει πόσο χρόνο θα χρειασθεί το Σ για να καταλήξει στη $R_{\theta,\iota}$ (Σ/Π)· όταν όμως καταλήξει τελικά σ' αυτή, δεν μπορεί από μόνο του (αυθόρμητα) να την εγκαταλείψει, γιατί η $R_{\theta,\iota}$ είναι ευσταθής κατάσταση.

Ο αριθμός και το είδος των μακροσκοπικών παραμέτρων που προσδιορίζουν την κατάσταση ΘΙ εξαρτώνται

- Από τη φύση του Σ (χημική σύνθεση, αριθμοί γραμμομορίων, κ.λ.π.)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

• Από τις ιδιότητες του διαφράγματος που χωρίζει το Σ από το Π (διάφραγμα αδιαβατικό, διαθερμικό, πορώδες, κινητό κ.λ.π), και
• Από τα εξωτερικά πεδία που εξασκεί το Π πάνω στο Σ.



Σχήμα 3.3. Ένα μακροσκοπικό σύστημα Σ σε ΘΙ ως προς το περιβάλλον Π. Το σύνθετο σύστημα Σ+Π είναι απομονωμένο και ισορροπεί θερμοδυναμικά ως προς τον εαυτό του [βλέπε εξ. (3.5)].

α. ΑΠΛΟ ΡΕΥΣΤΟ

Ας θεωρήσουμε ένα ρευστό μιας συνιστώσας, π.χ. αέριο H_2 ή υγρό H_2O που περιέχει n γραμμομόρια (οπότε $N = n \cdot N_0$) σε σταθερό όγκο V. Σ' αυτή την περίπτωση ο όγκος V είναι μια εξωτερική θερμοδυναμική παράμετρος που καθορίζεται από τους μηχανικούς δεσμούς του Π πάνω στο Σ.

Για να βρούμε τις μακροσκοπικές παραμέτρους που καθορίζουν την $R_{0,t}$ (Σ/Π) για το σύστημα του παραδείγματος πρέπει να ξέρουμε και τις θερμικές ιδιότητες του διαφράγματος που το χωρίζει από το περιβάλλον. Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

1ο) Το *αδιαβατικό διάφραγμα*, που δεν επιτρέπει ανταλλαγές ενέργειας σε μορφή θερμότητας μεταξύ του Σ και του Π, οδηγεί σε θερμική μόνωση του συστήματος από το περιβάλλον. Όταν επιπρόσθετα και τα εξωτερικά πεδία παραμένουν σταθερά (όπως στο παράδειγμα), τότε σταματάει και η ανταλλαγή ενέργειας σε μορφή έργου μεταξύ του Σ και του Π, οπότε η ενέργεια του συστήματος, E, παραμένει σταθερή – βλέπε και § 3.Β.1 iii. Όταν η ενέργεια E παραμένει σταθερή, το Σ λέγεται *απομονωμένο*. Για ένα απλό απομονωμένο σύστημα σαν και αυτό που συζητάμε, οι φυσιολογικές μακροσκοπικές

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

παράμετροι που καθορίζουν την κατάσταση ΘΙ είναι η ενέργεια E, ο όγκος V και ο αριθμός μορίων N. Άρα

$$R_{\theta.\iota}\ (\textit{απλό απομονωμένο σύστημα}) = (E, V, N) \qquad (3.29)$$

2ο) Το *διαθερμικό διάφραγμα*, που επιτρέπει ανταλλαγές ενέργειας σε μορφή θερμότητας μεταξύ του Σ και του Π, οδηγεί σε θερμική επαφή του συστήματος με το περιβάλλον. Το Σ μπορεί τότε να ονομαστεί *θερμικό σύστημα*. Φυσιολογικές θερμοδυναμικές παράμετροι για ένα απλό θερμικό σύστημα είναι η θερμοκρασία T, ο όγκος V και ο αριθμός N. Άρα

$$R_{\theta.\iota}\ (\textit{απλό θερμικό σύστημα}) = (T, V, N) \qquad (3.30)$$

3ο) Το *πορώδες διάφραγμα*, που εκτός από ανταλλαγές θερμότητας επιτρέπει και ανταλλαγές σωματιδίων (ύλης) μεταξύ του Σ και του Π, οδηγεί σε θερμική και σωματιδιακή επαφή του συστήματος με το περιβάλλον. Το Σ μπορεί τότε να ονομασθεί *ανοικτό σύστημα* γιατί διακυμαίνεται ο αριθμός N των συστατικών του. Φυσιολογικές θερμοδυναμικές μεταβλητές είναι η θερμοκρασία T, το χημικό δυναμικό μ και ο όγκος V. Άρα

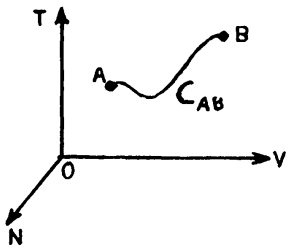
$$R_{\theta.\iota}\ (\textit{απλό ανοικτό σύστημα}) = (T, V, \mu) \qquad (3.31)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι μια κατάσταση ΘΙ, π.χ. η $R_{\theta.\iota} \leftrightarrow$ B στον παραμετρικό χώρο (T, V, N) του Σχ. 3.4, *δεν* εξαρτάται από το δρόμο C_{AB} που ακολούθησε το σύστημα για να φθάσει στο B ξεκινώντας από μια αυθαίρετη αρχική κατάσταση A. Ανάλογοι παραμετρικοί χώροι αντιστοιχούν στις περιπτώσεις των εξ. (3.29,31). Η μεταβολή $\overset{\frown}{AB}$ δεν είναι αυθόρμητη γιατί η κατάσταση A είναι ευσταθής. Ονομάζεται *ημιστατική μεταβολή* γιατί κάθε σημείο του δρόμου C_{AB} είναι κατάσταση ΘΙ. Μια ημιστατική μεταβολή του Σ είναι μια εξαναγκασμένη ιδανική μεταβολή που οφείλεται σε πολύ αργές μεταβολές των εξωτερικών συνθηκών έτσι ώστε το Σ σε κάθε στιγμή να βρίσκεται περίπου σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η διαδικασία $\overset{\frown}{AB}$ είναι *αντιστρεπτή* *.

---

* Μια διαδικασία είναι αντιστρεπτή όταν υπάρχει μια (και μόνο) δεύτερη διαδικασία, που αναιρεί πλήρως τα αποτελέσματα της πρώτης. Η ημιστατική μεταβολή στο Σχ. 3.4 είναι αντιστρεπτή, γιατί μια απειροστή αντιστροφή των εξωτερικών συνθηκών στην B εξαναγκάζει το Σ να διαγράψει τον αντίστροφο δρόμο C_{BA} και αποκαθιστά όχι μόνο το σύστημα αλλά και το περιβάλλον στην αρχική του κατάσταση. Οι πραγματικές μακροσκοπικές διαδικασίες είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.4. Παραμετρικός χώρος (Γ, V, N) που απεικονίζει γεωμετρικά τις καταστάσεις ΘΙ απλού θερμικού συστήματος [βλέπε εξ. (3.30)].

β. ΔΙΑΦΟΡΙΚΑ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Όταν αλλάζει η κατάσταση ΘΙ του συστήματος όπως στο Σχ. 3.4, η μεταβολή των μακροσκοπικών παραμέτρων θα είναι ανεξάρτητη από τον δρόμο C_{AB} γιατί η ίδια η $R_{0,t}$ δεν περιέχει καμμιά πληροφορία από το παρελθόν του Σ, όπως είπαμε και προηγουμένως. Επομένως οι μακροσκοπικές συνιστώσες της $R_{0,t}$ είναι *καταστατικές μεταβλητές*. Εξαρτώνται δηλαδή από τη θερμοδυναμική κατάσταση του Σ και όχι από την "ιστορία" του.

Η απειροστή μεταβολή μιας καταστατικής μεταβλητής f(x,y) λέγεται *τέλειο διαφορικό*

$$df = u(x,y)\,dx + v(x,y)\,dy\,, \qquad u \equiv \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_y\,, \quad v \equiv \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_x \tag{3.32}$$

και ισχύει η συνθήκη

$$\frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \equiv \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y \tag{3.33}$$

Οι μεταβλητές x και $u=\partial_x f\,|_y$ λέγονται *συζυγείς* μεταβλητές ως προς τη συνάρτηση f(x,y) και το ίδιο ισχύει για το ζεύγος $(y, v = \partial_y f\,|_x)$.

πάντως μη αντιστρεπτές λόγω φαινομένων τριβής, ακτινοβολίας, διάχυσης κ.λ.π. Η εξιδανικευμένη έννοια της αντιστρεπτής διαδικασίας επιτρέπει να διατυπωθούν οι εμπειρικές σχέσεις της θερμοδυναμικής με τη μορφή εξισώσεων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το ολοκλήρωμα ενός τέλειου διαφορικού κατά μήκος ενός δρόμου C_{AB} (Σχ. 3.4) είναι ανεξάρτητο από τον δρόμο C_{AB} και εξαρτάται μόνον από τα σημεία A και B :

$$\oint_A^B df = \oint_A^B (udx + vdy) = f_B - f_A , \qquad \forall\, C_{AB} \tag{3.34}$$

Από την εξ. (3.34) προκύπτει η ισοδυναμία

$$\{ \oint_C df(x,y) = 0, \ \forall\, C \} \leftrightarrow \{ df: \text{τέλειο διαφορικό} \} \tag{3.35}$$

Μια διαφορική έκφραση $u_1(x,y)dx + v_1(x,y)dy$ που δεν ικανοποιεί το κριτήριο (3.33) λέγεται *μη τέλειο* διαφορικό και συμβολίζεται

$$đ f_1 = u_1(x,y)dx + v_1(x,y)dy \ , \ \partial_y u_1|_x \neq \partial_x v_1|_y \tag{3.36}$$

Το ολοκλήρωμα ενός μη τέλειου διαφορικού εξαρτάται από τον δρόμο C_{AB}, άρα εν γένει $\oint đ f_1 \neq 0$. Ένα δισδιάστατο μη τέλειο διαφορικό $đ f_1$ μπορεί να γίνει τέλειο αν το διαιρέσουμε με μια κατάλληλη συνάρτηση D(x,y). Συμβολικά, ισχύει

$$\{ \oint đ f_1(x,y) \neq 0 \} \Rightarrow \{ \exists\, D(x,y): \ \oint_C \frac{đ f_1}{D(x,y)} \equiv \oint_C df(x,y) = 0 , \forall\, C \} \tag{3.37}$$

♦ **<u>Παράδειγμα</u>. "Τελειοποίηση" διαφορικού**

Η διαφορική έκφραση $(x^{-2}y\,dx + x^{-1}\,dy)$ δεν είναι τέλειο διαφορικό, γιατί $\partial_y(x^{-2}y) = x^{-2} \neq \partial_x(x^{-1})$, δηλαδή το κριτήριο (3.33) δεν ισχύει. Άρα

$$\frac{y}{x^2}\,dx + \frac{1}{x}\,dy \equiv đ f_1 \tag{3.38}$$

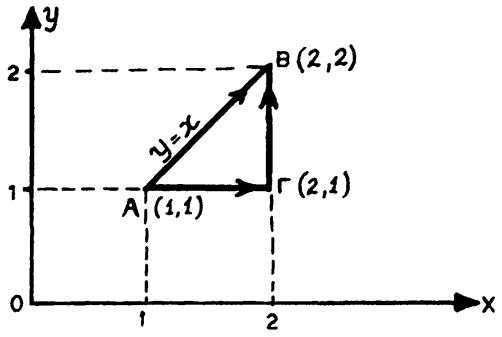
Αν διαιρέσουμε το $đ f_1$ δια y^2 προκύπτει το τέλειο διαφορικό

$$\frac{y}{x^2y^2}\,dx + \frac{1}{xy^2}\,dy \equiv df \tag{3.39}$$

γιατί ισχύει $\partial_y(x^{-2}y^{-1}) = -(xy)^{-2} = \partial_x(x^{-1}y^{-2})$, όπως απαιτεί η (3.33).

Για να επιβεβαιώσουμε την ιδιότητα (3.34) και την αντίστοιχη για το df_1, θα ολοκληρώσουμε τις διαφορικές εκφράσεις από το σημείο A(1,1) μέχρι το σημείο B(2,2) του επιπέδου (xy) κατά μήκος δυο δρόμων C_1, C_2 (Σχ. 3.5).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Δρόμος $C_1 = \vec{AB}$ $(y = x)$

Δρόμος $C_2 = \vec{A\Gamma}$ $(y = 1) + \vec{\Gamma B}$ $(x = 2)$

Σχήμα 3.5. Δρόμοι ολοκλήρωσης C_1 , C_2 για τα διαφορικά $\bar{d}f_1$ της (3.38) και df της (3.39).

Έχουμε

$$\oint_{A1}^{B} \bar{d}f_1 = \int_1^2 \frac{dx}{x} + \int_1^2 \frac{dx}{x} = 2\ln 2\ ,$$

$$\oint_{A2}^{B} \bar{d}f_1 = \left(\int_A^{\Gamma} + \int_{\Gamma}^{B}\right) \bar{d}f_1 = \int_1^2 \frac{dx}{x^2} + \int_1^2 \frac{dy}{2} = 1 \neq 2\ln 2$$

Βλέπουμε ότι το ολοκλήρωμα $\oint \bar{d}f_1$ εξαρτάται από τον δρόμο C_{AB}, δηλαδή $\oint \bar{d}f_1 \neq 0$. Για το τέλειο διαφορικό έχουμε

$$\oint_{A1}^{B} df = \int_1^2 \frac{dx}{x^3} + \int_1^2 \frac{dx}{x^3} = 2\int_1^2 \frac{dx}{x^3} = \frac{3}{4}\ ,$$

$$\oint_{A2}^{B} df = \left(\int_A^{\Gamma} + \int_{\Gamma}^{B}\right) df = \int_1^2 \frac{dx}{x^2} + \int_1^2 \frac{dy}{2y^2} = \frac{3}{4} = \oint_{A1}^{B} df$$

Η τελευταία ισότητα επιβεβαιώνει τις εξ. (3.34,37) στην περίπτωση των δρόμων C_1, C_2. ♦

Οι προηγούμενες σχέσεις (3.32) - (3.35) γενικεύονται εύκολα στην περίπτωση που η καταστατική μεταβλητή f εξαρτάται από τρεις ή περισσότερες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

παραμέτρους. Το κριτήριο (3.33) περιλαμβάνει n(n-1)/2 εξισώσεις μερικών παραγώγων, όσα είναι τα ζεύγη που σχηματίζονται από n ανεξάρτητες παραμέτρους.

Αν τρεις καταστατικές μεταβλητές x,y,z σχετίζονται μέσω κάποιας συναρτησιακής σχέσης $F(x,y,z,) = 0$, ισχύουν οι επόμενες χρήσιμες ταυτότητες

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z = \left[\frac{\partial y}{\partial x}\Big|_z\right]^{-1} \tag{3.40}$$

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x \frac{\partial z}{\partial x}\Big|_y = -1 \tag{3.41}$$

$$\frac{\partial x}{\partial z}\Big|_g = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_g \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_g \tag{3.42}$$

όπου g είναι μια συνάρτηση δύο (από τις x,y,z) μεταβλητών.

γ. ΕΚΤΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

Σύμφωνα με την παραδοχή της εκτατικότητας, "η ενέργεια ενός αφόρτιστου μακροσκοπικού συστήματος Σ σε κατάσταση ΘΙ είναι ίση με το άθροισμα των ενεργειών όλων των μακροσκοπικών υποσυστημάτων του".

Κάθε θερμοδυναμική παράμετρος (π.χ. V, N) που επαληθεύει όπως η ενέργεια την προηγούμενη παραδοχή, λέγεται *εκτατική* μεταβλητή, ενώ όταν είναι ανεξάρτητη από το ποσό της ύλης που περιέχει το Σ (όπως οι παράμετροι T,P,μ), λέγεται *εντατική* μεταβλητή.

Μια χρήσιμη μαθηματική σχέση εδώ δίνει το θεώρημα Euler:
Αν η συνάρτηση $f(x_1, x_2, ..., x_k)$ είναι ομογενής $n^{ου}$ βαθμού, δηλαδή

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ..., \lambda x_k) = \lambda^n f(x_1, x_2, ..., x_k) \tag{3.43}$$

τότε ισχύει

$$x_1 \cdot \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \cdot \frac{\partial f}{\partial x_2} + \ldots + x_k \cdot \frac{\partial f}{\partial x_k} = n\ f \tag{3.44}$$

[Απόδειξη. Παραγώγιση της εξ. (3.43) ως προς λ δίνει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda x_1}\frac{\partial \lambda x_1}{\partial \lambda} + \ldots + \frac{\partial f}{\partial \lambda x_k}\frac{\partial \lambda x_k}{\partial \lambda} = n\,\lambda^{n-1} f$$

Η προηγούμενη ταυτότητα για λ = 1 δίνει την εξ. (3.44)]

Όπως θα διαπιστώσουμε στην §3.Β.2, οι θερμοδυναμικές μεταβλητές ικανοποιούν ορισμένες φαινομενολογικές σχέσεις – *καταστατικές εξισώσεις* όπως η PV = NkT, εξισώσεις ορισμού όπως η G ≡ E- TS + PV και άλλες. Λόγοι φυσικής συνέπειας απαιτούν, αν το αριστερό μέρος της εξίσωσης είναι μια εκτατική μεταβλητή, το δεξιό μέρος να είναι μια ομογενής συνάρτηση πρώτου βαθμού [n = 1 στην (3.43)] ως προς τις εκτατικές μεταβλητές. Για παράδειγμα, η συνάρτηση E-TS + PV είναι ομογενής πρώτου βαθμού ως προς τις εκτατικές μεταβλητές E,V και S (*εντροπία*) αφού ορίζει το εκτατικό μέγεθος G (*ελεύθερη ενέργεια Gibbs*). Το θεώρημα Euler εφαρμόζεται τότε [n = 1 στην (3.44)] και δίνει πολύ χρήσιμους συναρτησιακούς συσχετισμούς μεταξύ των θερμοδυναμικών παραμέτρων.

ii. ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο νόμος αυτός είναι η εμπειρική διαπίστωση ότι: "υπάρχει μια θερμοδυναμική παράμετρος, η θερμοκρασία T, που παίρνει την ίδια τιμή όταν δύο σώματα Σ_1, Σ_2 βρίσκονται σε αμοιβαία θερμοδυναμική ισορροπία". Συμβολικά,

$$\{\,\Sigma_1, \Sigma_2 \text{ σε αμοιβαία } \Theta\mathrm{I}\} \Rightarrow \{\,\exists\, T:\ T(\Sigma_1) = T(\Sigma_2)\} \qquad (3.45)$$

Το αξίωμα αυτό εισάγει τη θερμοκρασία ως μια εντατική παράμετρο που ρυθμίζει πότε δυο ή περισσότερα σώματα σε θερμική επαφή θα ισορροπήσουν θερμοδυναμικά μεταξύ τους. Στην εμπειρική αρχή (3.45) στηρίζεται η κατασκευή των θερμομέτρων και η χρήση των συμβατικών θερμοκρασιακών κλιμάκων. Όμως η απόλυτη θερμοκρασία, που είναι το μέτρο της χαοτικής κινητικής ενέργειας των μορίων του Σ_N, εισάγεται στην κλασσική θερμοδυναμική μέσω του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου – βλέπε επόμενη §iv.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iii. ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

α. ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής εκφράζει τη διατήρηση της ενέργειας σε μεταβολές της κατάστασης ΘΙ. Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική ορολογία, υπάρχουν δυο τρόποι ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ ενός θερμικού συστήματος Σ_N και του περιβάλλοντος:

- Ανταλλαγή θερμότητας
- Ανταλλαγή έργου.

Στην πρώτη περίπτωση έχουμε *άμεση* μεταβίβαση ενέργειας στους μικροσκοπικούς βαθμούς ελευθερίας χωρίς αλλαγή των εκτατικών μηχανικών παραμέτρων (μήκος L, επιφάνεια A, όγκος V κ.λ.π.) του Σ_N. Ένα παράδειγμα είναι η θέρμανση ρευστού υπό σταθερό όγκο. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε *έμεση* μεταβίβαση ενέργειας στους μικροσκοπικούς βαθμούς ελευθερίας, προκαλούμενη από μεταβολή σε κάποια μακροσκοπική μηχανική παράμετρο του Σ_N. Ως παράδειγμα θερμοδυναμικού έργου του Σ_N πάνω στο περιβάλλον θεωρούμε την αδιαβατική εκτόνωση αερίου από όγκο V σε V+dV, οπότε το στοιχειώδες έργο είναι PdV, όπου P είναι η πίεση στο εσωτερικό του συστήματος.

Σύμφωνα με τον Α΄ νόμο της θερμοδυναμικής υπάρχει μια "αποθήκη ενέργειας" στο Σ_N που ονομάζεται *εσωτερική ενέργεια* E με τις ιδιότητες: 1ο) Η E είναι καταστατική συνάρτηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του Σ_N, επομένως το διαφορικό της dE είναι τέλειο. 2ο) Ισχύει

$$dE = đQ - đW \qquad (3.46)$$

όπου đQ είναι η στοιχειώδης εισροή θερμότητας από το περιβάλλον στο Σ_N και đW είναι το στοιχειώδες μηχανικό έργο που αποδίδει το σύστημα στο περιβάλλον*.

Η οριζόντια γραμμή στα σύμβολα đQ, đW υποδηλώνει ότι οι αντίστοιχες διαφορικές εκφράσεις δεν είναι τέλεια διαφορικά. Δηλαδή δεν υπάρχει καμία συνάρτηση καταστάσεως "θερμότητα" ή "έργο" που να έχει ορισμένη τιμή σε κάθε θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας.

---

* Σε μερικά συγγράμματα το đW εμφανίζεται στην εξ. (3.46) με αντίθετο πρόσημο, οπότε συμβολίζει το στοιχειώδες έργο του περιβάλλοντος πάνω στο σύστημα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σε ένα πολύπλοκο σύστημα το στοιχειώδες έργο θα μπορούσε να πάρει τη μορφή

$$đW = P\,dV - f\,dL - \sigma dA - \eta d\theta - \vec{E}\cdot d\vec{P} - \vec{B}\cdot d\vec{M} \qquad (3.46_\alpha)$$

Στην έκφραση αυτή P είναι η πίεση, V ο όγκος, f είναι η γραμμική τάση, L το μήκος, σ ο συντελεστής επιφανειακής τάσης, A το εμβαδό, η είναι η ροπή στρέψεως, θ η γωνία στρέψεως, $\vec{E}$ το ηλεκτρικό πεδίο, $\vec{P}$ η ηλεκτρική πόλωση, $\vec{B}$ είναι το μαγνητικό πεδίο και $\vec{M}$ η μαγνήτιση του Σ_N. Μπορούμε να θεωρήσουμε τα μεγέθη P, - f, - σ, - η, - $\vec{E}$, - $\vec{B}$ ως γενικευμένες δυνάμεις και τα διαφορικά dV, dL, dA, dθ, $d\vec{P}$, $d\vec{M}$ ως στοιχειώδεις γενικευμένες μετατοπίσεις.

Σε περίπτωση ανοικτού συστήματος η εσωτερική ενέργεια μπορεί να μεταβληθεί και λόγω εισροής ύλης στο σύστημα, οπότε ο Α΄ θερμοδυναμικός νόμος γράφεται

$$dE = đQ - đW + \sum_j \mu_j\, dN_j \qquad (3.46_\beta)$$

Η άθροιση αναφέρεται στα είδη σωματιδίων που απαρτίζουν το Σ_N και μ_j είναι το χημικό δυναμικό για τα σωματίδια τύπου j. Το χημικό δυναμικό είναι μία γενικευμένη δύναμη που τείνει να αυξήσει τον αριθμό των σωματιδίων στο σύστημα.

♦ **<u>Παράδειγμα.</u> Χημική αντίδραση**

Ας υποθέσουμε ότι μελετάμε την αμφίδρομη χημική αντίδραση

$$A + B \leftrightarrow C$$

Τα μόρια τύπου A και B τείνουν να αντιδράσουν και να αυξήσουν τον αριθμό μορίων τύπου C. Αντίστροφα, η παρουσία των μορίων C προκαλεί αύξηση στον αριθμό μορίων A και B λόγω των διασπάσεών τους. Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε εξισορρόπηση αυτών των αυξητικών τάσεων, δηλαδή των χημικών δυναμικών

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C \quad ♦$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β. ΑΠΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ας μελετήσουμε τώρα μερικές από τις συνέπειες του Α΄ θερμοδυναμικού νόμου.

1ο) Εξισώσεις đQ. Για ένα απλό θερμικό ρευστό μπορούμε να θεωρήσουμε E = E(P,V). Τότε ισχύει

$$dE = \frac{\partial E}{\partial P}\Big|_V dP + \frac{\partial E}{\partial V}\Big|_P dV \tag{3.47}$$

Αφού το dE είναι τέλειο διαφορικό, η εξίσωση (3.33) γράφεται

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{\partial E}{\partial P}\Big|_V\right]_P = \frac{\partial}{\partial P}\left[\frac{\partial E}{\partial V}\Big|_P\right]_V \tag{3.48}$$

Αν θεωρήσουμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές διαδοχικά τα ζεύγη (P,V), (P,T) και (T,V), η εξίσωση (3.46) με đW = PdV δίνει αντίστοιχα

$$đQ = \frac{\partial E}{\partial P}\Big|_V dP + \left[\frac{\partial E}{\partial V}\Big|_P + P\right]dV \tag{3.49}$$

$$đQ = \left[\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_P + P\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P\right]dT + \left[\frac{\partial E}{\partial P}\Big|_T + P\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T\right]dP \tag{3.50}$$

$$đQ = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_V dT + \left[\frac{\partial E}{\partial V}\Big|_T + P\right]dV \tag{3.51}$$

Οι εκφράσεις (3.49 - 51) ονομάζονται *εξισώσεις đ Q*. Οι μερικές παράγωγοι που εμφανίζονται σ' αυτές είναι συνήθως άγνωστες και απρόσιτες σε απ' ευθείας μέτρηση στο εργαστήριο. Όμως η έννοια της εντροπίας, που εισάγεται στην κλασσική θερμοδυναμική μέσω του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου, επιτρέπει τον μετασχηματισμό τους σε πιο εύχρηστη μορφή – βλέπε § 3.Β.2..

Μπορούμε αμέσως να συμπεράνουμε από τις δυο τελευταίες εξισώσεις đQ ότι

$$C_V \equiv \frac{đQ}{đT}\Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_V \tag{3.52}$$

και



$$C_P \equiv \frac{đQ}{dT}\Big|_P = \frac{\partial}{\partial T}(E + PV)\Big|_P \equiv \frac{\partial H}{\partial T}\Big|_P \qquad (3.53)$$

όπου C_V είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο και C_P η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, ενώ $H \equiv E + PV$ συμβολίζει εδώ την *ενθαλπία*.

2ο) Ιδανικό αέριο. Από το πείραμα ελεύθερης εκτόνωσης Joule γνωρίζουμε ότι η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου είναι ανεξάρτητη από τον όγκο: $E = E(T)$, άρα $C_V = dE/dT$. Από τη στοιχειώδη κινητική θεωρία των αερίων έχουμε

$$E = \frac{3}{2} nRT \quad \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} nR \qquad (3.54)$$

Το μέγεθος n είναι ο αριθμός γραμμομορίων του ιδανικού αερίου και R είναι η γνωστή σταθερά αερίων $R = N_o k$, όπου k η σταθερά Boltzmann. Από την καταστατική εξίσωση $PV = nRT$ και τις εξ. (3.53,52) βρίσκουμε

$$C_P = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2} nRT + nRT\right) = \frac{5}{2} nR \qquad (3.54')$$

$$C_P - C_V = nR \;, \quad C_P / C_V = \frac{5}{3} \qquad (3.55)$$

Η εξ. (3.55) φανερώνει ότι $C_P > C_V$, δηλαδή μια αέρια ιδανική μάζα θερμαίνεται γρηγορότερα υπό σταθερό όγκο παρά υπό σταθερή πίεση. Αυτό είναι και διαισθητικά προφανές, γιατί υπό σταθερό όγκο ($đW=0$) *όλη* η απορροφούμενη θερμότητα συντελεί στην αύξηση της εσωτερικής ενέργειας και συνεπώς της θερμοκρασίας του αερίου.

iv. ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

α. ΙΣΟΔΥΝΑΜΕΣ ΔΙΑΤΥΠΩΣΕΙΣ

Όπως γνωρίζουμε πολύ καλά από την καθημερινή εμπειρία, υπάρχουν πιθανές μακροσκοπικές διαδικασίες που ικανοποιούν τον νόμο διατήρησης της ενέργειας αλλά παρ' όλα αυτά δεν συμβαίνουν ποτέ. Για παράδειγμα, κανείς δεν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

έχει δεῖ μια κιμωλία που ηρεμεί πάνω στο τραπέζι αυθόρμητα να αρχίζει να κρυώνει και να πηδάει μέχρι την οροφή (!) ακολουθώντας π.χ. μια πιθανή διαδικασία μετατροπής μέρους της εσωτερικής ενέργειας σε δυναμική, αν και κάτι τέτοιο θα ήταν σε πλήρη συμφωνία με τον Α΄ θερμοδυναμικό νόμο. Κανείς δεν έχει δει μιά αυθόρμητη ροή θερμότητας από ψυχρό σε θερμό σώμα [σε πλήρη συμφωνία με την εμπειρία κάθε νοικοκυράς που . . . προτιμάει να ζεστάνει το φαγητό στην ηλεκτρική κουζίνα και όχι στο ηλεκτρικό ψυγείο!]

Ο Β΄ θερμοδυναμικός νόμος ποσοτικοποιεί τέτοιες εμπειρίες και τις ενσωματώνει στη θερμοδυναμική με τη μορφή συνήθως των δυο επόμενων ισοδύναμων διατυπώσεων.

• Διατύπωση Kelvin. Δεν υπάρχει θερμοδυναμικός μετασχηματισμός που έχει σαν *μοναδικό* αποτέλεσμα την απορρόφηση ποσού θερμότητας από μια δεξαμενή θερμότητας (ρεζερβουάρ) και την πλήρη μετατροπή του σε έργο.

• Διατύπωση Clausius. Δεν υπάρχει θερμοδυναμικός μετασχηματισμός που έχει σαν *μοναδικό* αποτέλεσμα την απορρόφηση ποσού θερμότητας από μία δεξαμενή θερμότητας και την πλήρη απόδοσή του σε άλλη, θερμοκρασίας υψηλότερης από την πρώτη.

Και στις δυο διατυπώσεις μεγάλη σημασία έχει η λέξη "μοναδικό". Ας δώσουμε ένα παράδειγμα. Στην ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου η εσωτερική ενέργεια δεν μεταβάλλεται, αφού εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία. Επομένως ολόκληρη η απορροφούμενη θερμότητα μετατρέπεται σε έργο $W = \int P\,dV$ σύμφωνα με τον Α΄ θερμοδυναμικό νόμο. Αυτή η διαδικασία δεν παραβιάζει τη διατύπωση Kelvin, γιατί το αέριο στο τέλος του μετασχηματισμού καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από ό,τι στην αρχή και έτσι η μετατροπή της θερμότητας σε έργο δεν είναι το μοναδικό αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας.

Η απόδειξη της *ισοδυναμίας* των δύο διατυπώσεων γίνεται με την εις άτοπον απαγωγή σε δύο στάδια.

1ο) Αν δεν ισχύει η διατύπωση Kelvin, δεν ισχύει ούτε η Clausius.

[Απόδειξη. Αν δεν ισχύει η Kelvin, μπορούμε να αφαιρέσουμε ποσό θερμότητας από ρεζερβουάρ θερμοκρασίας T_1 και να το μετατρέψουμε πλήρως σε έργο, χωρίς άλλη συνέπεια. Μπορούμε στη συνέχεια να μετατρέψουμε αυτό το έργο εύκολα (π.χ. δια της τριβής) πάλι σε θερμότητα και να το αποδώσουμε σε ρεζερβουάρ θερμοκρασίας $T_2 > T_1$, χωρίς άλλη συνέπεια. Η συνισταμένη των δύο προηγουμένων υποθετικών βημάτων θα ήταν η μεταφορά ποσού

θερμότητας από ένα κρύο σε ένα ζεστό ρεζερβουάρ, χωρίς άλλη συνέπεια. Θα είχαμε τότε παραβίαση της διατύπωσης Clausius.]

2ο) Αν δεν ισχύει η διατύπωση Clausius, δεν ισχύει ούτε η Kelvin.

[Απόδειξη. Αν δεν ισχύει η διατύπωση Clausius, μπορούμε να αφαιρέσουμε ποσό θερμότητας Q_2 από ρεζερβουάρ θερμοκρασίας T_1 και να το αποδώσουμε χωρίς άλλη συνέπεια σε ρεζερβουάρ υψηλότερης θερμοκρασίας $T_2>T_1$. Σαν ένα δεύτερο βήμα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια *θερμική μηχανή** μεταξύ των δυο ρεζερβουάρ για ένα κύκλο λειτουργίας, η οποία να απορροφήσει θερμότητα Q_2 από το ρεζερβουάρ T_2, να αποδώσει θερμότητα $Q_1>0$ ($Q_1<Q_2$) στο ρεζερβουάρ T_1 και να εκτελέσει έργο $W = Q_2 - Q_1>0$ στο περιβάλλον. Συνισταμένη των δυο προηγούμενων υποθετικών βημάτων θα ήταν η απορρόφηση ποσού θερμότητας $(Q_2 - Q_1)>0$ από το ρεζερβουάρ T_1 και η πλήρης μετατροπή του σε έργο, χωρίς άλλη συνέπεια. Θα είχαμε τότε παραβίαση της διατύπωσης Kelvin].

Αν οι δύο διατυπώσεις δεν ήταν ισοδύναμες, η αναίρεση της μιας δεν θα οδηγούσε κατ' ανάγκη σε αναίρεση και της άλλης, οπότε κάποια από τις δυό προηγούμενες προτάσεις 1ο) ή 2ο) θα ήταν ψευδής.

β. ΜΗΧΑΝΗ CARNOT

Μια *αντιστρεπτή* θερμική μηχανή ονομάζεται μηχανή Carnot. Ως παράδειγμα αναφέρουμε ένα απλό ρευστό που υπόκειται στον αντιστρεπτό κυκλικό μετασχηματισμό (12341) του Σχ. 3.6. Στο σχήμα αυτό (12) και (34) είναι τμήματα των ισόθερμων T_ζ=σταθερή και T_χ=σταθερή ($T_\zeta>T_\chi$), ενώ (23) και (41) είναι τμήματα αδιαβατικών μετασχηματισμών του ρευστού. Ποσό θερμότητας $Q_{12} > 0$ απορροφάται κατά την ισόθερμη εκτόνωση (12), ποσό θερμότητας $Q_{43} =$

---

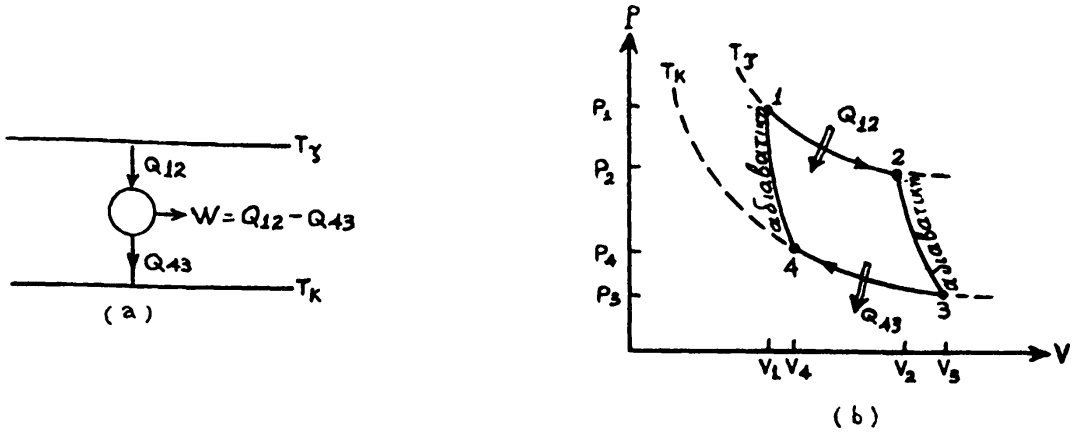
* Θερμική μηχανή είναι ένα θερμοδυναμικό σύστημα που μπορεί να υποστεί τον ακόλουθο (αντιστρεπτό ή μη) *κυκλικό* μετασχηματισμό :

- Απορρόφηση ποσού θερμότητας $Q_2>0$ από ρεζερβουάρ T_2
- Απόδοση ποσού θερμότητας $Q_1>0$ ($Q_1<Q_2$) σε ρεζερβουάρ T_1($T_1<T_2$)
- Εκτέλεση έργου $W>0$ στο περιβάλλον.

Ο *συντελεστής αποδόσεως* μιας θερμικής μηχανής είναι $\eta = W/ Q_2$. Σημειώστε ότι η εσωτερική ενέργεια της μηχανής δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια ενός κύκλου λειτουργίας της, γιατί η αρχική και τελική κατάσταση στον κύκλο ταυτίζονται.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

- $Q_{34} > 0$ αποβάλλεται στο περιβάλλον κατά την ισόθερμη συμπίεση (34) και έργο $W=Q_{12}- Q_{43}>0$ εκτελείται από το ρευστό στο περιβάλλον.



Σχήμα 3.6. Κύκλος λειτουργίας μιας μηχανής Carnot, (a) σε συμβολική αναπαράσταση και (b) στο επίπεδο PV.

Υπενθυμίζουμε ότι η κατασκευή οποιασδήποτε θερμικής μηχανής βασίζεται στη συμβατή με τη διατύπωση Kelvin διαπίστωση ότι αν επιτρέψουμε τη ροή θερμότητας από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία, τότε μπορεί ένα μέρος της θερμότητας να μετατραπεί σε έργο. Ο Γάλλος μηχανικός Carnot παρατήρησε ότι η παραγωγή έργου δεν είναι υποχρεωτική σ' αυτή την περίπτωση, δηλαδή ότι σε μια πραγματική (μη αντιστρεπτή) μηχανή συμβαίνουν αυθόρμητες, θερμοκρασιακά ισοπεδωτικές διαρροές θερμότητας χωρίς παραγωγή έργου. Πρότεινε λοιπόν την οριακά πραγματοποιήσιμη ομώνυμη μηχανή (π.χ.του Σχ.3.6) που αποτελείται μόνον από αντιστρέψιμα βήματα, χωρίς τις άχρηστες διαρροές θερμότητας [που μετατρέπουν τις ισότητες της θερμοδυναμικής σε ανισότητες !].

Αν αντιστρέψουμε τον πλήρη κύκλο λειτουργίας μιας μηχανής Carnot, αντί για θερμική θα έχουμε *ψυκτική* μηχανή. Στο Σχ. 3.6 θα έχουμε (12341) → (14321). Άρα

$$Q_{43} \rightarrow - Q_{43}, \qquad Q_{12} \rightarrow - Q_{12}, \qquad W \rightarrow - W$$

που σημαίνει απορρόφηση ποσού θερμότητας $|Q_{43}|$ από το κρύο ρεζερβουάρ ($T_χ$) και απόδοση $|Q_{12}|$ στο ζεστό ρεζερβουάρ ($T_ζ$) με "κόστος" την κατανάλωση έργου $|W|$ από το ρευστό (σε μορφή π.χ. ηλεκτρικής ενέργειας).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΗ 1. Αν $W > 0$ στη μηχανή Carnot του Σχ. 3.6, να δειχθεί ότι ισχύει

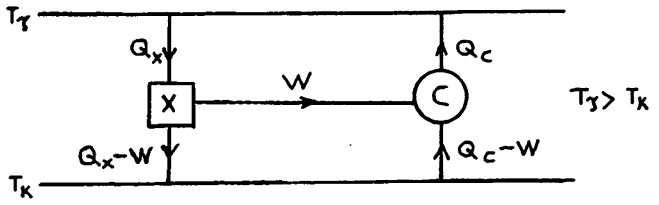
$$Q_1 \equiv Q_{43} > 0 \quad , \; Q_2 \equiv Q_{12} > 0 \; , \; \eta_C \in [0,1)$$

Η σημασία της μηχανής Carnot γίνεται εμφανής με το ακόλουθο *θεώρημα Carnot* :

"Δεν υπάρχει θερμική μηχανή Χ που λειτουργεί μεταξύ δυό ρεζερβουάρ T_ζ και T_χ, η οποία να έχει συντελεστή αποδόσεως μεγαλύτερο από μια μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ των ίδιων ρεζερβουάρ".

Το θεώρημα αυτό βεβαιώνει ότι ισχύει $\eta_X \leq \eta_C$. Βλέπε Σχ. 3.7.

[Απόδειξη. Ας υποθέσουμε ότι η μηχανή Χ είναι αποδοτικότερη από τη μηχανή Carnot C, δηλαδή ότι $\eta_X > \eta_C$. Από τον ορισμό του συντελεστή αποδόσεως προκύπτει: $W/Q_X > W/Q_C \leftrightarrow Q_X < Q_C$. Παρατηρούμε ότι αποτέλεσμα της δράσης των δυό μηχανών Χ και C είναι η απορρόφηση θερμότητας $(Q_C - W) - (Q_X - W) = Q_C - Q_X > 0$ από το ρεζερβουάρ T_χ και η απόδοσή του στο υψηλότερης θερμοκρασίας ρεζερβουάρ T_ζ, χωρίς άλλη συνέπεια. Αυτό όμως παραβιάζει το Β΄ θερμοδυναμικό νόμο (διατύπωση Clausius). Άρα ισχύει $\eta_X \leq \eta_C$].



Σχήμα 3.7. Συνδυασμός μηχανών για την απόδειξη του θεωρήματος Carnot. Η θερμική μηχανή Χ μπορεί να περιέχει μη αντιστρεπτά στοιχεία. Η μηχανή Carnot C λειτουργεί ως ψυγείο.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να δειχθεί ότι όλες οι μηχανές Carnot έχουν τον *ίδιο* συντελεστή αποδόσεως.
<Υπόδειξη: Θέστε Χ = C΄ και αντιστρέψτε τα βέλη στο Σχ.3.7>

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γ. ΑΠΟΛΥΤΗ ΚΛΙΜΑΚΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

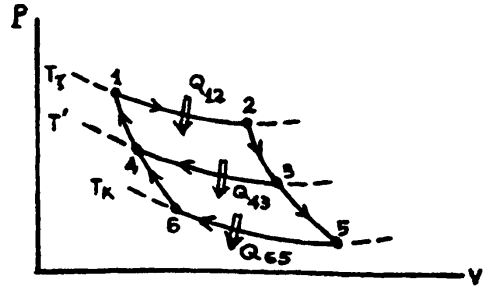
Από την προηγούμενη Άσκ. 2 συμπεραίνουμε ότι ο συντελεστής αποδόσεως μιας μηχανής Carnot είναι ανεξάρτητος από τη φύση και τις μηχανικές παραμέτρους του συστήματος Σ_N της μηχανής, και επομένως μπορεί να εξαρτάται μόνον από τις θερμοκρασίες T_χ, T_ζ των δυό ρεζερβουάρ. Απο το Σχ.3.6 και την προηγούμενη Άσκ. 1 έχουμε

$$\eta_C \equiv \frac{W}{Q_{12}} = 1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = \eta_C(T_\chi, T_\zeta)$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_\chi, T_\zeta), \qquad \eta_C \in [0,1) \tag{3.56}$$

όπου $f(T_\chi, T_\zeta)$ είναι μια συνάρτηση των θερμοκρασιών T_χ και T_ζ.

Για να βρούμε τη μορφή της συνάρτησης $f(T_\chi, T_\zeta)$ θεωρούμε δυο μηχανές Carnot που λειτουργούν μεταξύ τριών ρεζερβουάρ $T_\zeta > T' > T_\chi$. Βλέπε Σχ.3.8.



Σχήμα 3.8. Δύο μηχανές Carnot που λειτουργούν μεταξύ τριών ρεζερβουάρ $T_\zeta > T' > T_\chi$ είναι ισοδύναμες με μια μηχανή Carnot μεταξύ των ρεζερβουάρ $T_\zeta > T_\chi$.

Από την εξ.(3.56) έχουμε

$$\frac{Q_{65}}{Q_{43}} = f(T_\chi, T'), \quad \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T', T_\zeta), \quad \frac{Q_{65}}{Q_{12}} = f(T_\chi, T_\zeta) \tag{3.57}$$

από τις οποίες προκύπτει αμέσως

$$f(T_\chi, T') \cdot f(T', T_\zeta) = f(T_\chi, T_\zeta) \quad , \quad \forall T' \tag{3.58}$$

Πρέπει επομένως να ισχύει $f(T_\chi, T_\zeta) = g(T_\chi)/g(T_\zeta) \leq 1$, όπου $g(T)$ είναι κάποια αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η $g=g(T)$ ορίζει μια πιθανή κλίμακα θερμοκρασίας. Μια από τις πρώτες θερμοκρασιακές κλίμακες προτάθηκε από

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τον W. Thompson (Λόρδο Kelvin), αντιστοιχεί στην επιλογή $g(T)=\lambda e^{cT}$ (c: σταθερά) και ονομάζεται *κλίμακα Thompson.* Μια πιο πρακτική κλίμακα, η *κλίμακα Kelvin,* αντιστοιχεί στην επιλογή $g(T) = \lambda T$, οπότε στο Σχ.3.6 θα έχουμε

$$\frac{Q_{43}}{Q_{12}} = \frac{T_\chi}{T_\zeta} \Rightarrow \eta_C = 1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_\chi}{T_\zeta} \qquad (3.59)$$

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχτεί ότι η κλίμακα Kelvin ταυτίζεται με την απόλυτη κλίμακα θερμοκρασίας της καταστατικής εξίσωσης των τελείων αερίων.

[Λ ύ σ η. Ας υποθέσουμε ότι το ρευστό του Σχ. 3.6 είναι τέλειο αέριο. Θα βρούμε τον συντελεστή αποδόσεως $\eta_C = 1 - Q_{43}/Q_{12}$. Οι ποσότητες Q_{12} , Q_{43} υπολογίζονται ως εξής:

• *Ισόθερμη εκτόνωση* (12): Αφού $E = E(T) \Rightarrow dE = 0$ και $dQ = dW = PdV = nRT_\zeta\, dV/ V$. Άρα

$$Q_{12} = nRT_\zeta \ln (V_2/ V_1) \qquad (3.60)$$

• *Αδιαβατική εκτόνωση* (23): Έχουμε $d Q = 0$ λόγω αδιαβατικότητας και $dE = 3/ 2\, nRdT$ λόγω της (3.54). Άρα ο Α΄ θερμοδυναμικός νόμος δίνει $(3/ 2)\, nRdT + PdV = 0$. Χρήση της $PV = nRT$ στην προηγούμενη διαφορική εξίσωση οδηγεί με ολοκλήρωση από το σημείο 2 στο σημείο 3 στη σχέση

$$T_\chi V_3^{2/3} = T_\zeta V_2^{2/3} \qquad (3.61)$$

• *Ισόθερμη συμπίεση* (34). Κατ' αναλογία με την εξ. (3.60) έχουμε

$$Q_{43} = - Q_{34} = n R T_\chi \ln (V_3/ V_4) \qquad (3.62)$$

• *Αδιαβατική συμπίεση* (41). Κατ' αναλογία με την εξ. (3.61) έχουμε

$$T_\chi V_4^{2/3} = T_\zeta V_1^{2/3} \qquad (3.63)$$

Άρα ισχύει

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_\chi \ln(V_3/V_4)}{T_\zeta \ln(V_2/V_1)}$$

Αν διαιρέσουμε κατά μέλη τις εξ. (3.61, 63) προκύπτει $(V_3/V_4) = (V_2/V_1)$. Συνεπώς ισχύει η εξ. (3.59), όπου T_ζ, T_χ είναι οι απόλυτες θερμοκρασίες του τελείου αερίου].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δ. ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Μπορούμε τώρα να χρησιμοποιήσουμε τον κύκλο Carnot για να ορίσουμε μια νέα συνάρτηση καταστάσεως που ονομάζεται εντροπία. Θεωρείστε π.χ. και πάλι το Σχ.3.6. Αν λάβουμε υπ' όψη ότι $Q_{43} = - Q_{34}$, η εξίσωση (3.59) γράφεται

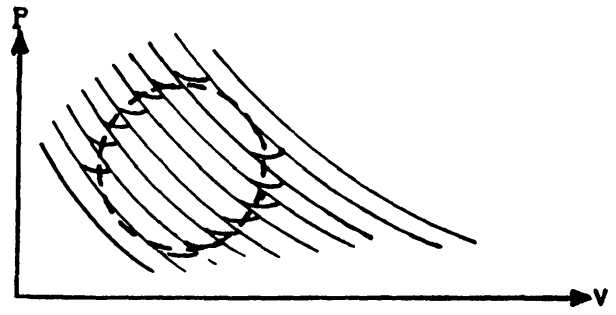
$$\frac{Q_{12}}{T_\zeta} + \frac{Q_{34}}{T_\chi} = 0 \qquad \text{ή} \qquad \frac{Q_{12}}{T_2} + \frac{Q_{34}}{T_4} = 0 \tag{3.64}$$

Η (3.64) μπορεί να γενικευθεί για μια *αυθαίρετη αντιστρεπτή* θερμική μηχανή, γιατί μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο κύκλος αυτής της μηχανής αποτελείται από ένα άθροισμα απείρων απειροστών κύκλων Carnot. Βλέπε π.χ. σε πρώτη προσέγγιση το Σχ.3.9. Θα ισχύει λοιπόν για έναν αυθαίρετο αντιστρεπτό κύκλο λειτουργίας

$$\oint \frac{đQ_{αντ}}{T} = 0 \tag{3.65}$$

Σύμφωνα με την ιδιότητα (3.35), η απειροστή ποσότητα

$$dS \equiv \frac{đQ_{αντ}}{T} \tag{3.66}$$

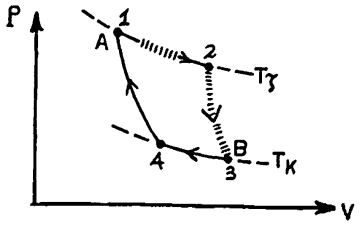


Σχήμα 3.9 Ο κύκλος μιας αυθαίρετης αντιστρεπτής μηχανής προσεγγίζεται από πάρα πολλούς μικροσκοπικούς κύκλους Carnot, για κάθε έναν από τους οποίους ισχύει η εξ.(3.64). Καθώς ο αριθμός των κύκλων Carnot αυξάνει (και το εύρος του καθενός τείνει στο μηδέν), η πριονοειδής περίμετρός τους τείνει να συμπέσει με τον αυθαίρετο κύκλο, και το αντίστοιχό της εξ. (3.64) συνολικό άθροισμα τείνει προς το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα (3.65).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

είναι τέλειο διαφορικό της καταστατικής θερμοδυναμικής παραμέτρου S, που ονομάζεται εντροπία.

Σύμφωνα με το θεώρημα Carnot μιά θερμική μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δυό ρεζερβουάρ T_ζ, T_χ και περιέχει αυθόρμητες ή μη αντιστρεπτές διαδικασίες σε κάποια φάση του κύκλου λειτουργίας της, όπως π.χ. στο Σχ. 3.10, θα έχει μικρότερο συντελεστή αποδόσεως από μια μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ T_ζ και T_χ.



Σχήμα 3.10 Μια θερμική μηχανή που περιέχει μη αντιστρεπτές διαδικασίες (τμήματα """""") στον κύκλο λειτουργίας της.

Θα έχουμε λοιπόν $\eta_{\mu\eta\ \alpha\nu\tau} < \eta_C \leftrightarrow [1 - Q_{43}/Q_{12}]_{\mu\eta\ \alpha\nu\tau} < [1 - T_\chi/T_\zeta]$ ή ισοδύναμα

$$\left(\frac{Q_{12}}{T_\zeta} + \frac{Q_{34}}{T_\chi}\right)_{\mu\eta\,\alpha\nu\tau} < 0 \qquad (3.67)$$

Η ανισότητα (3.67) μπορεί να γενικευθεί για μια *αυθαίρετη* μη *αντιστρεπτή* θερμική μηχανή, με τον ίδιο τρόπο που γενικεύθηκε η (3.64), και να δώσει

$$\oint \frac{đQ_{\mu\eta\,\alpha\nu\tau}}{T} < 0 \qquad (3.68)$$

Υποθέτουμε βέβαια ότι η θερμοκρασία ορίζεται σε ολόκληρο τον κυκλικό μετασχηματισμό του ολοκληρώματος της ανισότητας (3.68).

Οι δυό σχέσεις (3.65) και (3.68) είναι γνωστές ως *θεώρημα Clausius.* Όπως συνάγεται από την (3.68), η διαφορική έκφραση $(đQ/T)$ για μια μη αντιστρεπτή διαδικασία *δεν* μπορεί να εξισωθεί με το τέλειο διαφορικό dS (ή οποιοδήποτε άλλο df). Όμως, η μεταβολή της εντροπίας ΔS μπορεί να υπολογιστεί για οποιαδήποτε μη αντιστρεπτή διαδικασία [όπως π.χ. η (321) στο Σχ.3.10], αν μπορέσουμε να βρούμε έναν αντιστρεπτό δρόμο [όπως ο (341)] πού να συνδέει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

την αρχική με την τελική κατάσταση, και μετά υπολογίσουμε το αντίστοιχο ολοκλήρωμα

$$\Delta S = \int_{\text{αντ.}} dS = \int \frac{đ Q_{\text{αντ.}}}{T}$$

ΑΣΚΗΣΗ. Για την ίδια αρχική και τελική κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας να δειχθεί ότι ισχύει

$$\int_{A}^{B} \frac{đQ_{\text{αντ.}}}{T} > \int_{A}^{B} \frac{đQ_{\text{μη αντ.}}}{T} \quad \leftrightarrow \quad S_B - S_A > \int_{A}^{B} \frac{đQ_{\text{μη αντ.}}}{T} \tag{3.69}$$

[Απόδειξη. Θεωρείστε τα σημεία 1 και 3 του Σχ.3.10 ως την αρχική και τελική κατάσταση στην (3.69). Η (3.68) δίνει

$$\oint_{(12341)} \frac{đQ}{T} < 0 \leftrightarrow \int_{(143)} \frac{đQ}{T} > \int_{(123)} \frac{đQ}{T}$$

Η τελευταία σχέση αποδεικνύει την (3.69) στην ειδική περίπτωση του Σχ.3.10. Η γενική ισχύς της (3.68) επιτρέπει προφανώς τη γενίκευση της απόδειξης για οποιαδήποτε αρχική και τελική κατάσταση].

Η εξ. (3.66) και η δεύτερη από τις ανισότητες (3.69) γράφονται συνήθως

$$dS \geq \frac{đQ}{T} \tag{3.70}$$

Η ισότητα ισχύει όταν $đQ = đQ_{\text{αντ.}}$, ενώ η ανισότητα όταν $đQ = đQ_{\text{μη αντ.}}$. Για ένα *απομονωμένο* σύστημα είναι $đQ = 0$, οπότε η (3.70) δίνει

$$\Delta S \geq 0 \tag{3.71}$$

Η ισότητα ισχύει για μια αντιστρεπτή, ενώ η ανισότητα για μια μη αντιστρεπτή διαδικασία. Αφού η κατάσταση ΘΙ εξ ορισμού είναι μια ευσταθής κατάσταση ως προς αυθόρμητες μεταβολές, η (3.71) δηλώνει ότι:

"Η κατάσταση ΘΙ απομονωμένου συστήματος
είναι κατάσταση *μέγιστης εντροπίας*".

Με την τελευταία αυτή επεξήγηση η (3.71) δίνει μιά τρίτη διατύπωση του Β' θερμοδυναμικού νόμου (*διατύπωση Planck*).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ν. ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο Β΄ θερμοδυναμικός νόμος προσδιορίζει, μέσω της (3.66), την εντροπία S_B μιας κατάστασης Β μόνο κατά προσέγγιση προσθετικής σταθεράς (S_A), και εφόσον βέβαια υπάρχει αντιστρεπτός δρόμος R_{AB} που να συνδέει μιά κατάσταση αναφοράς Α με την Β

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{đQ_{αντ}}{T} \tag{3.72}$$

Όμως ένας τέτοιος δρόμος R_{AB} μπορεί να μην ορίζεται, όπως π.χ. όταν τα Α,Β αναφέρονται σε διαφορετικές ουσίες. Αυτή την αδυναμία του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου έρχεται να διορθώσει ο Γ΄ νόμος στη διατύπωση :

> "Η εντροπία ενός συστήματος στο απόλυτο θερμοκρασιακό μηδέν είναι μια παγκόσμια σταθερά, που μπορεί να θεωρηθεί ίση με το μηδέν".

Ο κανόνας αυτός μονοσημαντοποιεί την εντροπία οποιουδήποτε συστήματος σε οποιαδήποτε μακροκατάσταση (T,X), αφού απαιτεί

$$S(T,X) \underset{T\to 0}{\to} 0 \tag{3.73}$$

για κάθε τιμή της μεταβλητής X.

Άμεση συνέπεια του νόμου αυτού είναι ο μηδενισμός οποιασδήποτε θερμοχωρητικότητας κατά μήκος αντιστρεπτού δρόμου R = σταθ.

$$C_R(T) \equiv \frac{đQ}{dT}\Big|_R \tag{3.74}$$

στο απόλυτο μηδέν. Πράγματι, από τις (3.72, 73) προκύπτει

$$S_B(T) = \int_0^T \frac{C_R(T')}{T} dT' \tag{3.75}$$

Για να έχουμε $\lim S(T,X)$ = πεπερασμένο (= μηδέν), όταν $T \to 0$, θα πρέπει να ισχύει

$$C_R(T) \underset{T\to 0}{\to} 0 \tag{3.76}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαφορετικά θα απειρίζεται το ολοκλήρωμα στην (3.75) λόγω του παράγοντα T στον παρονομαστή. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η (3.76) ισχύει για όσες ουσίες έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα κοντά στο απόλυτο μηδέν.

2. ΓΕΝΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

i. ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Αν η ενέργεια E και η εντροπία S ενός συστήματος Σ_N είναι εκτατικές μεταβλητές και τα μεγέθη T, P, μ είναι εντατικά στο λεγόμενο *θερμοδυναμικό όριο*

$$N \to \infty \ , \ (N/V) = \text{σταθερά} \tag{3.77}$$

τότε το Σ_N λέγεται *κανονικό* σύστημα. Δεν είναι όλα τα θερμοδυναμικά συστήματα κανονικά. Π.χ. ένα βαρυτικό Σ_N είναι μη κανονικό (καθώς και ένα Σ_N με συνολικό φορτίο $\neq 0$), οπότε στην εσωτερική του ενέργεια συνεισφέρουν και όροι μη γραμμικοί ως προς N. Τα ουδέτερα συστήματα είναι εν γένει κανονικά [Lebowitz (1969)].

Για την εντροπία S(E,V,N) ενός απλού κανονικού συστήματος ισχύει το θεώρημα Euler { (3.44): f=S, n=1, x_1=E, x_2=V, x_k=N}

$$E \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N} + V \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} + N \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V} = S(E,V,N) \tag{3.78}$$

Οι παράγωγοι στην (3.78) βρίσκονται από τη *βασική διαφορική σχέση* της θερμοδυναμικής [συνδυασμός των σχέσεων (3.70, 46β)]

$$TdS \geq \text{đ}Q = dE + \text{đ}W - \sum_j \mu_j \, dN_j \tag{3.78'}$$

Για αντιστρεπτές μεταβολές απλού ανοικτού συστήματος PVT έχουμε

$$TdS = dE + P\,dV - \mu dN \tag{3.79}$$

Από την εξ. (3.79) βλέπουμε ότι οι ζητούμενες παράγωγοι στην εξ. (3.78) είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N} = \frac{1}{T}\ ,\quad \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{E,N} = \frac{P}{T}\ ,\quad \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \tag{3.80}$$

Οι εξισώσεις (3.80) λέγονται καταστατικές εξισώσεις του Σ_N. Αντικατάσταση των (3.80) στην (3.78) δίνει

$$T\,S = E + P\,V - \mu N \tag{3.81}$$

Η (3.81) λέγεται *θεμελιώδης εξίσωση* (ή εξίσωση Euler) γιατί περιέχει κάθε θερμοδυναμική πληροφορία για ένα απλό ανοικτό σύστημα PVT.

Παρατηρούμε ότι στην προηγούμενη ανάλυση θεωρήσαμε την εντροπία εξαρτημένη από την ενέργεια S=S(E,V,N), χρησιμοποιήθηκε δηλαδή η *εντροπική αναπαράσταση*. Θα μπορούσαμε ισοδύναμα να αποδείξουμε τη θεμελιώδη εξίσωση στην *ενεργειακή αναπαράσταση*, όπου E = E(S,V,N).

Αν από το διαφορικό της (3.81) αφαιρέσουμε την (3.79) βρίσκουμε

$$S\,dT = V\,dP - N\,d\mu \tag{3.82}$$

που λέγεται *εξίσωση Gibbs-Duheim* και συσχετίζει διαφορικά εντατικών μεταβλητών.

ii. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ

Για αντιστρεπτές μεταβολές σε ένα απλό θερμικό σύστημα PVT ισχύει λόγω της εξ. [(3.79): N = σταθερό]

$$dE = TdS - PdV \tag{3.83}$$

Άρα σ' αυτή την περίπτωση οι φυσιολογικές μεταβλητές για την ενέργεια είναι τα μεγέθη S και V, οπότε

$$E = E\,(S,V) \quad \text{(Ενεργειακή αναπαράσταση)} \tag{3.84}$$

Αφού το dE είναι τέλειο (ή πλήρες) διαφορικό, ισχύουν οι συνθήκες πληρότητας (3.32, 33):

$$\frac{\partial E}{\partial S}\Big|_V = T\ ,\quad \frac{\partial E}{\partial V}\Big|_S = -P \tag{3.85}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σε πρώτη τάξη, και

$$\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S = -\frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \qquad (3.86)$$

σε δεύτερη τάξη παραγώγων της ενέργειας.

Η "φυσιολογικότητα" των μεταβλητών (S,V) στηρίζεται στον πειραματικό διαχωρισμό των δυο τρόπων αντιστρεπτής μεταβολής της ενέργειας αυτού του ρευστού :

- Μπορεί το ρευστό να θερμανθεί κατά TdS
- Μπορεί να εκτελέσει έργο PdV

Όμως η μεταβλητή S που ποσοτικοποιεί τη μεταφορά θερμικής ενέργειας στο ρευστό, δεν μπορεί να ελεγχθεί στο εργαστήριο. Υπάρχουν θερμόμετρα, υπάρχουν μανόμετρα .... αλλά δεν υπάρχουν "εντροπόμετρα"! Είναι επιθυμητή λοιπόν μιά θερμοδυναμική περιγραφή του ρευστού με φυσιολογικές μεταβλητές τα μεγέθη (T,V) ή (T,P).

Η αντικατάσταση μεταβλητών

$$(S,V) \rightarrow \left(T = \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_V , V\right)$$

επιτυγχάνεται με τον γνωστό από την κλασσική μηχανική *μετασχηματισμό Legendre*, μέσω της βοηθητικής καταστατικής συνάρτησης

$$F \equiv E - T S = E(S,V) - S \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_V \qquad (3.87)$$

που λέγεται *ελεύθερη ενέργεια Helmholtz*. Διαφόριση της εξ. (3.87) δίνει λόγω της εξ. (3.83)

$$dF = - SdT - PdV \qquad (3.88)$$

Συμπεραίνουμε από την τελευταία σχέση ότι πράγματι ισχύει

$$F = F(T, V) \quad \text{(Αναπαράσταση Helmholtz)} \qquad (3.88')$$

Οι συνθήκες πληρότητας για το dF δίνουν τώρα

$$\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_V = - S, \quad \frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T = - P \qquad (3.89)$$



σε πρώτη τάξη, και

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \tag{3.90}$$

σε δεύτερη.

Η αλλαγή μεταβλητών

$$(T,\ V) \rightarrow \left(T,\ P = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T\right)$$

επιτυγχάνεται πάλι με ένα μετασχηματισμό Legendre, που οδηγεί από την F(T,V) στη νέα καταστατική συνάρτηση

$$G \equiv F + PV = F(T,V) - V \cdot \frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T \tag{3.91}$$

Η συνάρτηση αυτή λέγεται ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Πράγματι, διαφόριση της εξ. (3.91) δίνει λόγω της εξ. (3.88)

$$dG = -SdT + VdP \tag{3.92}$$

Άρα ισχύει

$$G = G(T,P) \quad \text{(Αναπαράσταση Gibbs)} \tag{3.93}$$

Οι αντίστοιχες συνθήκες πληρότητας είναι

$$\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_P = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial P}\Big|_T = V \tag{3.94}$$

και

$$-\frac{\partial S}{\partial P}\Big|_T = \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \tag{3.95}$$

σε πρώτη και δεύτερη τάξη, αντίστοιχα. Πειραματικά, οι ευκολότερα ελεγχόμενες παράμετροι είναι τα μεγέθη (T,P).

Η φυσική σημασία των συναρτήσεων F(T,V) και G(T,P) γίνεται αντιληπτή από τον εξής συλλογισμό. Σε μιά αυθαίρετη *ισόθερμη* μεταβολή του συστήματος,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

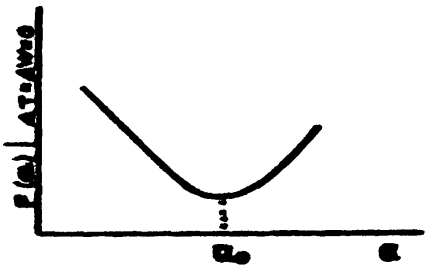
η σχέση (3.70) δίνει $(\Delta Q/T) \leq \Delta S$, αφού T = σταθερό. Χρήση του Α΄ νόμου στη μορφή $\Delta Q = \Delta E + \Delta W$ οδηγεί στη σχέση

$$\Delta W \leq -\Delta E + T\ \Delta S = -\Delta F \quad , \quad T = \text{σταθερό} \tag{3.96}$$

λόγω του ορισμού (3.87). Η ισότητα ισχύει σε αντιστρεπτή μεταβολή. Άρα (-ΔF) είναι το *μέγιστο έργο* που μπορεί να αποδώσει το σύστημα σε μια ισόθερμη μεταβολή. Από τη σχέση (3.96) προκύπτει το θεώρημα:

"Σε ένα μηχανικά απομονωμένο σύστημα ($\Delta W=0$)
υπό σταθερή θερμοκρασία T, η ελεύθερη ενέργεια
Helmholtz δεν αυξάνει ποτέ"

$$\Delta F\,|_{\Delta T=\Delta W=0} \leq 0 \tag{3.97}$$



Σχήμα 3.11. Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz υπο συνθήκες $\Delta T=\Delta W=0$, ως προς μια εσωτερική παράμετρο α.

Πόρισμα. "Σε ένα μηχανικά απομονωμένο σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία, η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, $F(\{\alpha_i\})|_{\Delta T=\Delta W=0}$, ως προς κάποιες εσωτερικές παραμέτρους $\{\alpha_i\}$".

Για μια μόνο εσωτερική παράμετρο α [βλέπε Σχ. 3.11], η κατάσταση ΘΙ αντιστοιχεί σ' εκείνη την τιμή α_0 που ελαχιστοποιεί τη συνάρτηση F(α). Ισχύει δηλαδή

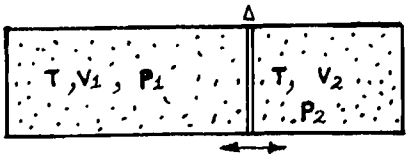
$$\frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha_0} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 F(\alpha)}{\partial \alpha^2}\Big|_{\alpha_0} > 0 \tag{3.98}$$

Οι συνθήκες εύρεσης και ευστάθειας (3.98) της κατάστασης ΘΙ αποτελούν μία πολύ χρήσιμη *μεταβλητική* διατύπωση του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου στην αναπαράσταση Helmholtz.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

♦ **Παράδειγμα. Εξισορρόπηση πιέσεων**

Ας θεωρήσουμε ένα μηχανικά απομονωμένο κυλινδρικό δοχείο που περιέχει αέριο σε σταθερή θερμοκρασία Τ. Ένα διάφραγμα Δ χωρίζει τον όγκο V σε δυό μέρη V_1, V_2 με πιέσεις P_1, P_2 αντίστοιχα [Βλέπε Σχ.3.12]. Αν αφήσουμε



Σχήμα 3.12. Εξισορρόπηση πιέσεων στο εσωτερικό σύνθετου συστήματος σταθερού συνολικού όγκου $V = V_1 + V_2$.

το Δ να γλυστρήσει ελεύθερα, σύμφωνα με τη μεταβλητική διατύπωση (3.98) η θέση ισορροπίας ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του συνολικού αερίου. Έχουμε $F=F(T,V,V_1,V_2)$, όπου $V_1+V_2 =V =$σταθ. και Τ=σταθ. Άρα τον ρόλο εσωτερικής παραμέτρου παίζει ένας από τους δύο υπο-όγκους. Έστω $\alpha = V_1$. Από την εξ. (3.98) προκύπτει

$$\frac{\partial F}{\partial V_1}\Big|_{T,V} = \frac{\partial F_1}{\partial V_1}\Big|_{T,V} + \frac{\partial F_2}{\partial V_2}\Big|_{T,V} \quad \frac{\partial V_2}{\partial V_1}\Big|_{V} = 0$$

γιατί ισχύει $F=F_1(V_1)+F_2(V_2)$ λόγω εκτατικότητας της F. Αντικατάσταση της παραγώγου $(\partial V_2/\partial V_1)\,|_V = -1$ δίνει, λόγω της δεύτερης από τις εξ. (3.89), τη συνθήκη ισορροπίας

$$P_1 = P_2 \quad \blacklozenge \tag{3.99}$$

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι η κατάσταση ισορροπίας ενός απλού θερμικού συστήματος PVT υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ελαχιστοποιεί* την ελεύθερη ενέργεια Gibbs $(\Delta G|_{\Delta T=\Delta P=0} \leq 0)$.

<Υπόδειξη. Να βρεθεί πρώτα το ΔW στην ισόθερμη σχέση (3.96), όταν P= σταθ>.

Ένα άλλο χρήσιμο θερμοδυναμικό δυναμικό είναι η ενθαλπία (3.53)

$$H \equiv E + PV = E(S,V) - V\frac{\partial E}{\partial V}\Big|_S \tag{3.100}$$

---

* Το συμπέρασμα της άσκησης αυτής αποτελεί μια μεταβλητική διατύπωση του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου για θερμικό σύστημα PVT στην αναπαράσταση Gibbs.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η δεύτερη ισότητα προκύπτει από τις εξ. (3.85). Διαφόριση της (3.100) δίνει

$$dH = TdS + VdP \tag{3.101}$$

Άρα έχουμε

$$H = H(S,P) \quad \text{(Αναπαράσταση ενθαλπίας)} \tag{3.101'}$$

με συνθήκες πληρότητας (3.32, 33)

$$\frac{\partial H}{\partial S}\Big|_P = T, \qquad \frac{\partial H}{\partial P}\Big|_S = V \tag{3.102}$$

και

$$\frac{\partial T}{\partial P}\Big|_S = \frac{\partial V}{\partial S}\Big|_P = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \tag{3.103}$$

Σε περίπτωση απλού ανοικτού θερμοδυναμικού συστήματος μια χρήσιμη βοηθητική καταστατική συνάρτηση είναι το *μεγάλο δυναμικό*

$$J \equiv E - TS - \mu N = - PV \tag{3.104}$$

λόγω της εξ. (3.81). Από τις εξ. (3.87, 91, 104) προκύπτει

$$G(P,T,N) = \mu \cdot N \tag{3.104'}$$

ενώ από τις εξ. (3.104, 79) παίρνουμε

$$dJ(T,V,\mu) = - SdT - PdV - Nd\mu \tag{3.105}$$

Οι συνθήκες πληρότητας σε πρώτη τάξη για το μεγάλο δυναμικό είναι

$$S = - \frac{\partial J}{\partial T}\Big|_{V,\mu}, \qquad P = - \frac{\partial J}{\partial V}\Big|_{T,\mu}, \qquad N = - \frac{\partial J}{\partial \mu}\Big|_{T,V} \tag{3.106}$$

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να βρεθούν οι συνθήκες πληρότητας του J σε δεύτερη τάξη.



ΑΣΚΗΣΗ 2. Να δειχθεί ότι η κατάσταση ισορροπίας ενός απλού ανοικτού συστήματος TVμ υπό σταθερή θερμοκρασία, σταθερό όγκο και σταθερό χημικό δυναμικό, ελαχιστοποιεί το μεγάλο δυναμικό $(: \Delta J|_{\Delta T=\Delta V=\Delta\mu=0} \leq 0)$.

< Υπόδειξη. Χρησιμοποιείστε τη σχέση (3.78΄) >.

iii. ΣΧΕΣΕΙΣ MAXWELL

Για ένα θερμικό σύστημα PVT υπό σταθερό N, έχουμε δύο σχέσεις πληρότητας πρώτης τάξης και μία σχέση πληρότητας δεύτερης τάξης (=σχέση Maxwell) για κάθε ένα από τα δυναμικά E,F, G και H. Για την F(T,V) π.χ. έχουμε σε πρώτη τάξη τις εξ. (3.89) και σε δεύτερη τάξη τη σχέση Maxwell (3.90).

Για ένα *μαγνητικό υλικό* BMT [βλέπε $(3.46_{\alpha,\beta})$: N = σταθ.] έχουμε τις ίδιες σχέσεις πληρότητας όπως στο απλό ρευστό PVT με την αντικατάσταση

$$V \to -M, \qquad P \to B \tag{3.107}$$



Σχήμα 3.13. Το θερμοδυναμικό τετράγωνο (**a**) για θερμικό σύστημα PVT και (**b**) για μαγνητικό υλικό BMT.

όπου M είναι η *μαγνήτιση* του υλικού (εκτατικό μέγεθος), ενώ B είναι το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (εντατικό μέγεθος).

Αυτές οι σχέσεις πληρότητας των καταστατικών διαφορικών dE, dF, dG, dH συνοψίζονται σ' ένα εύχρηστο μνημονικό κανόνα που λέγεται *θερμοδυναμικό τετράγωνο*, όπως δείχνει το Σχ. 3.13. Κάθε δυναμικό περιστοιχίζεται από τις δύο φυσιολογικές του παραμέτρους, με τη θερμοκρασία στην πάνω δεξιά γωνία. Η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φορά των διαγωνίων βελών προσδιορίζει τα πρόσημα των μερικών παραγώγων στις αντίστοιχες σχέσεις Maxwell [Callen (1985)].

iv. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Συναρτήσεις απόκρισης, όπως π.χ. οι θερμοχωρητικότητες C_V και C_P που ορίζονται στις εξ. (3.52, 53), είναι μετρήσιμα θερμοδυναμικά μεγέθη που περιγράφουν ποσοτικά τον βαθμό "απόκρισης" του συστήματος σε ελεγχόμενα εξωτερικά "ερεθίσματα". Εκτός των *θερμικών* αποκριτικών συναρτήσεων $C_R = (\bar{d}Q/dT)_R$ [βλέπε (3.74)] που μετρούν θερμικές απορροφήσεις από θερμοκρασιακά "ερεθίσματα", πολύ χρήσιμες πληροφορίες συλλέγουμε στο εργαστήριο και από *μηχανικές* συναρτήσεις απόκρισης, όπως

$$k_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T \quad \text{(Ισόθερμη συμπιεστότητα)} \qquad (3.108)$$

$$k_S = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_S \quad \text{(Αδιαβατική συμπιεστότητα)} \qquad (3.109)$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P \quad \text{(Συντελεστής θερμικής διαστολής)} \qquad (3.110)$$

Αντίστοιχες μηχανικές συναρτήσεις απόκρισης για απλά μαγνητικά υλικά ΒΜΤ είναι

$$\chi_T = \frac{\partial M}{\partial B}\Big|_T \quad \text{(Ισόθερμη επιδεκτικότητα)} \qquad (3.111)$$

$$\chi_S = \frac{\partial M}{\partial B}\Big|_S \quad \text{(Αδιαβατική επιδεκτικότητα)} \qquad (3.112)$$

$$\alpha_B = -\frac{\partial M}{\partial T}\Big|_B \quad \text{(Συντελεστής θερμικής μεταβολής μαγνήτισης)} \qquad (3.113)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παρατηρούμε ότι οι προηγούμενες συναρτήσεις απόκρισης εκφράζονται σαν δεύτερες παράγωγοι κάποιου δυναμικού. Έχουμε π.χ. από τις εξ. (3.66,89,94, 102)

$$C_V = \frac{đQ}{dT}\Big|_V = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big|_V \tag{3.114}$$

$$C_P = \frac{đQ}{dT}\Big|_P = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_P = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_P \tag{3.115}$$

$$k_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big|_T \tag{3.116}$$

$$k_S = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_S = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\Big|_S \tag{3.117}$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \tag{3.118}$$

Κάθε μιά από τις μαθηματικές αναπαραστάσεις (3.84,88΄,93,101΄) ενός θερμικού συστήματος PVT περιέχει ολόκληρη τη μακροσκοπική πληροφόρηση γι' αυτό το Σ_N, δηλαδή είναι θερμοδυναμικά πλήρης. Μπορούμε λοιπόν να περιοριστούμε στην πιο προσιτή πειραματικά αναπαράσταση Gibbs (3.93) χωρίς βλάβη της γενικότητας. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν μόνο τρεις ανεξάρτητες παράγωγοι δεύτερης τάξης της συνάρτησης G(T,P) ως προς T,P που υπολογίζονται από τις εξ. (3.115, 116,118)

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_P = -\frac{C_P}{T}, \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big|_T = -Vk_T, \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = V\alpha_P \tag{3.119}$$

Επομένως για ένα θερμικό σύστημα PVT κάθε πρώτη παράγωγος [εκτός της $\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_P = -S$] και άρα κάθε συνάρτηση απόκρισης μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του *βασικού συνόλου* μεγεθών

$$\{C_P,\ k_T\ ,\alpha_P\ ,\ P,\ V,\ T\} \tag{3.120}$$

Το βασικό σύνολο για μαγνητικά υλικά ΒΜΤ είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\{C_B,\ \chi_T\ ,\alpha_B\ ,\ B,\ M,\ T\} \qquad (3.120')$$

♦ **Παράδειγμα. Ιακωβιανή ορίζουσα**

Έστω ότι θέλουμε να εκφράσουμε τη θερμοχωρητικότητα C_V στο βασικό σύνολο (3.120). Είναι $C_V = T\,\partial_T S|_V$. Θα μπορούσαμε βέβαια να χρησιμοποιήσουμε τις ταυτότητες (3.40 - 42) στα πλαίσια της αναπαράστασης Gibbs. Προτιμάμε όμως να εκθέσουμε το μεθοδικότερο τρόπο της Ιακωβιανής ορίζουσας [βλέπε π.χ. Landau (1980)]

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y & \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \\ \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y & \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x \end{vmatrix} = u_x \cdot v_y - u_y \cdot v_x \qquad (3.121)$$

με προφανείς ιδιότητες

$$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)} \qquad (3.122)$$

και

$$\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y = \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} \qquad (3.123)$$

Παρατηρούμε ακόμη ότι ισχύει

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)} \cdot \frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} u_t & u_s \\ v_t & v_s \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} t_x & t_y \\ s_x & s_y \end{vmatrix}$$

$$= \left| \begin{pmatrix} u_t & u_s \\ v_t & v_s \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} t_x & t_y \\ s_x & s_y \end{pmatrix} \right| = \begin{vmatrix} u_t t_x + u_s s_x & u_t t_y + u_s s_y \\ v_t t_x + v_s s_x & v_t t_y + v_s s_y \end{vmatrix} =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= \begin{vmatrix} \frac{\partial u(t,s)}{\partial x} & \frac{\partial u(t,s)}{\partial y} \\ \frac{\partial v(t,s)}{\partial x} & \frac{\partial v(t,s)}{\partial y} \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \qquad (3.124)$$

Η ιδιότητα (3.124) απλοποιεί πολύ τον υπολογισμό των Ιακωβιανών και θυμίζει σύνθετα κλάσματα!

Στο συγκεκριμένο πρόβλημα έχουμε να λογαριάσουμε

$$T^{-1} C_V = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(S,V)/\partial(T,P)}{\partial(T,V)/\partial(T,P)}$$

$$= \frac{S_T \cdot V_P - S_P \cdot V_T}{V_P} = S_T - \frac{S_P \cdot V_T}{V_P}$$

Απο την σχέση Maxwell (3.95) και τις εξ. (3.108,110,115) συμπεραίνουμε

$$C_V = T\ S_T + T\ \frac{V_T^2}{V_P} = C_P - TV\ \frac{\alpha_P^2}{k_T} \qquad \blacklozenge \qquad (3.125)$$

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να εκφρασθεί το μέγεθος k_S στο βασικό σύνολο (3.120)
[Αποτέλεσμα. $k_T - k_S = TV\,\alpha_P^2/C_P$].

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί η σχέση $(C_\beta / C_M) = (\chi_T / \chi_S)$
<Υπόδειξη. Χρησιμοποιήστε την αντιστοιχία (3.107)>.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ

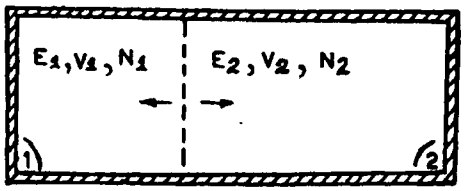
i. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Έστω ότι το απομονωμένο σύστημα Σ_{12} του Σχ.3.14 βρίσκεται σε κατάσταση ΘΙ. Σύμφωνα με το Β΄ θερμοδυναμικό νόμο στη διατύπωση Planck (3.71), θα ισχύει $dS_{12}=0$ όπου λόγω εκτατικότητας, $S_{12} = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$. Άρα έχουμε

$$dS_{12} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big|_{V_1,N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big|_{V_2,N_2}\right) dE_1$$

$$+ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) dN_1 = 0 \qquad (3.126)$$

Σημειώστε ότι χρησιμοποιήθηκαν στην εξ. (3.126) οι δεσμοί $dE_1+dE_2=dE_o=0$, $dV_1+dV_2=0$, $dN_1+dN_2=0$. Αφού οι μεταβολές dE_1, dV_1, dN_1 είναι ανεξάρτητες και αυθαίρετες, θα πρέπει να μηδενίζονται οι συντελεστές των διαφορικών στη συνθήκη (3.126). Επομένως στη ΘΙ θα ισχύουν οι σχέσεις



Σχήμα 3.14. Τα δύο υποσυστήματα του απομονωμένου συστήματος Σ_{12} (E_o, V_o, N_o) έχουν μακροσκοπικές παραμέτρους $\{E_i, V_i, N_i : i = 1,2,\}$ που ικανοποιούν τους δεσμούς $E_1 + E_2 = E_o$ = σταθ., $V_1 + V_2 = V_o$ = σταθ., $N_1 + N_2 = N_o$ = σταθ.

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big|_{V_1,N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big|_{V_2,N_2} \Rightarrow T_1 = T_2 \qquad (3.127)$$


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\Big|_{E_1,N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\Big|_{E_2,N_2} \Rightarrow P_1 = P_2 \qquad (3.128)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\Big|_{E_1,V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\Big|_{E_2,V_2} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 \qquad (3.129)$$

Τα συμπεράσματα (3.127-129) βασίστηκαν στις εξ. (3.80). Ανάλογα εργαζόμαστε για μαγνητικό σύστημα.

ii. ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΑΠΛΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Στην προηγούμενη παράγραφο χρησιμοποιήθηκε μόνον η συνθήκη ακρότατου $\Delta S_{12}=0$. Τώρα θα μελετήσουμε τις συνθήκες ευστάθειας που προκύπτουν από την *ανισότητα* $\Delta S_{12}> 0$ [βλέπε (3.71) και Σχ. 3.14: $E_1=E_2=E$, $V_1=V_2=V$, $N_1=N_2=N$]. Η κατάσταση ΘΙ που βρίσκεται το Σ_{12} δεν είναι στατική, αλλά δυναμική. Συνεχώς λαμβάνουν χώρα *διακυμάνσεις* στα μεγέθη $E_{1,2}$, $V_{1,2}$, $N_{1,2}$ υπό σταθερά E_o,V_o,N_o, οι οποίες στιγμιαία απομακρύνουν το Σ_{12} από την κατάσταση μέγιστου της εντροπίας S_{12}*.

α. ΑΞΙΩΜΑ LE CHATELIER

Έστω μια *ενεργειακή διακύμανση* ΔE, στην κατάσταση ΘΙ κατά την οποία ενέργεια $\Delta E>0$ φεύγει από το Σ_2 και πάει στο Σ_1 [βλέπε Σχ.3.14: $E_1=E_2=E$, $V_1=V_2=V$, $N_1=N_2=N$]. Η διακύμανση αυτή οδηγεί στιγμιαία το σύνθετο σύστημα Σ_{12} από την κατάσταση ΘΙ, δηλαδή μέγιστης τιμής εντροπίας [S(E,V,N)+S(E,V,N)], σε μια κατάσταση *μη* ισορροπίας όπου η εντροπία του Σ_{12} [S(E+ΔE,V,N)+S(E-ΔE,V,N)] θα είναι μικρότερη από πριν

$$S(E+\Delta E) + S(E - \Delta E) < 2\, S(E) \qquad (3.130)$$

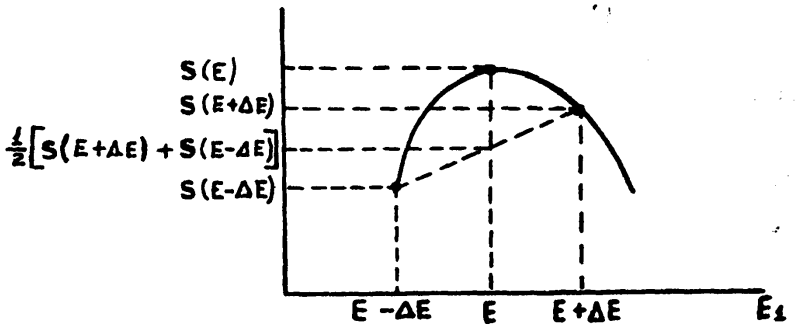
---

* Σαν ένα *μηχανικό ανάλογο* μπορούμε να θεωρήσουμε ένα ποτήρι σε σχήμα U με μια μπίλια στον πυθμένα του. Το ποτήρι είναι σφραγισμένο και περιέχει αέρα. Λόγω κινήσεων Brown των μορίων του αέρα, η μπίλια κινείται στιγμιαία πότε δεξιά πότε αριστερά, αλλά κάθε φορά επανέρχεται στον πυθμένα, δηλαδή στην κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πεπερασμένη συνθήκη ευστάθειας (3.130) μας λέει ότι η εντροπία ως συνάρτηση της ενέργειας (E_1) έχει τα κοίλα προς τα κάτω [βλέπε Σχ.3.15]. Η συνθήκη (3.130) γράφεται ισοδύναμα (αφού $\Delta E>0$)

$$\frac{1}{\Delta E}\left\{\left[\frac{S(E+\Delta E)-S(E)}{\Delta E}\right]-\left[\frac{S(E)-S(E-\Delta E)}{\Delta E}\right]\right\}<0 \underset{\Delta E\to 0+}{\Rightarrow} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\Big|_{V,N}<0 \qquad (3.131)$$



Σχήμα 3.15. Συμπεριφορά της εντροπίας απομονωμένου συστήματος $\Sigma_{12}=\Sigma_1+\Sigma_2$, όταν διακυμαίνεται η ενέργεια E_1 του υποσυστήματος Σ_1 (Σχ. 3.14).

Η σχέση (3.131) δίνει την "απειροστή" (ή τοπική) συνθήκη ευστάθειας, γιατί ισχύει σε μια απειροστή γειτονιά του ακρότατου (μέγιστου) της $S(E_1)$ στη θερμοδυναμική ισορροπία (όπου $E_1=E$). Από την (3.131) προκύπτει λόγω των εξ. (3.80, 52)

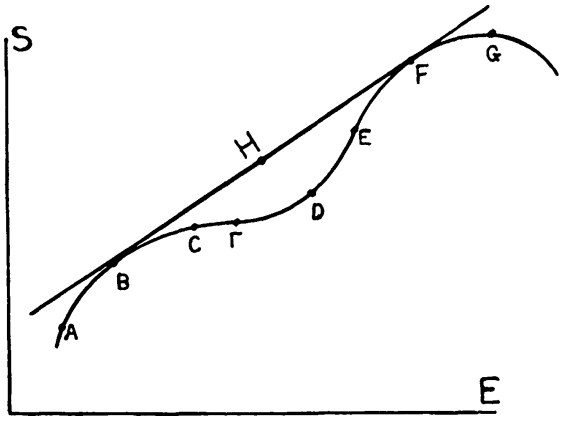
$$\frac{\partial}{\partial E}\frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N}=\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right)\Big|_{V,N}$$

$$=-\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial E}\Big|_{V,N}=-\frac{1}{T^2 C_V}<0 \Rightarrow C_V>0 \qquad (3.132)$$

Η πεπερασμένη (ή ολική) συνθήκη (3.130) μας λέει ότι η συνάρτηση S(E) είναι η περιβάλλουσα εκ των κάτω όλων των εφαπτομένων της και είναι αυστηρότερη από την τοπική συνθήκη (3.131). Θα μπορούσε π.χ. να προκύψει από κάποιο μαθηματικό μοντέλο (ή από την επέκταση πειραματικών δεδομένων)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

η καμπύλη ABCΓDEFG του Σχ. 3.16, της οποίας ολόκληρος ο κλάδος BCΓDEF παραβιάζει το ολικό κριτήριο (3.130), ενώ τα τμήματα BCΓ και EF δεν παραβιάζουν το τοπικό κριτήριο (3.131). Η απλούστερη *διορθωτική κατασκευή* θα ήταν να δεχτούμε τον ευθύγραμμο κλάδο BHF αντί του ασταθούς BCΓDEF. Η κατάσταση C μπορεί να αντιστοιχεί σε τοπικό μέγιστο της εντροπίας (*μετασταθής κατάσταση*). Το κριτήριο (3.130) επιλέγει το ολικό μέγιστο G.



Σχήμα 3.16. Η συναρτηση S(E) που θα μπορούσε να προκύψει από μια περιορισμένης ισχύος καταστατική εξίσωση, όπως η εξίσωση Van der Waals. Η διορθωτική κατασκευή τύπου Maxwell BHF αποκαθιστά την ολική συνθήκη ευστάθειας (3.130).

Αν επιπλέον της ενεργειακής διακύμανσης $\Delta E>0$ συμβεί και μια *διακύμανση όγκου* $\Delta V>0$, δηλαδή "μεταφορά" όγκου από το Σ_2 στο Σ_1 του Σχ.3.14 (: $E_1=E_2=E$, $V_1=V_2=V$, $N_1=N_2=N$), τότε η εντροπία S_{12} από την τιμή ισορροπίας $2S(E,V,N)$ θα ελαττωθεί στην τιμή

$$S(E+\Delta E,V+\Delta V, N)+S(E-\Delta E,V-\Delta V,N) < 2S(E, V, N) \qquad (3.133)$$

Η σχέση (3.133) συνεπάγεται κατ' επέκταση του Σχ.3.15 ότι η επιφάνεια S(E,V) είναι περιβάλλουσα εκ των κάτω όλων των εφαπτόμενων επιπέδων της. Για να πάρουμε το αντίστοιχο τοπικό κριτήριο, θεωρούμε $\Delta E << 1$, $\Delta V << 1$ (ως προς κατάλληλες μονάδες) και αναπτύσσουμε το αριστερό μέλος της ανισότητας (3.133) κατά Taylor μέχρι όρους δεύτερης τάξης ως προς $\Delta V, \Delta E$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\Big|_V (\Delta E)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\Delta E\,\Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\Big|_E (\Delta V)^2 < 0 \qquad (3.134)$$

Ικανές συνθήκες* για να ισχύει η (3.134), είναι η προηγούμενη ανισότητα (3.131) *και* η συνθήκη

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{vmatrix} > 0 \leftrightarrow \frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial E}|_V, \frac{\partial S}{\partial V}|_E)}{\partial(E, V)} > 0 \qquad (3.135)$$

Η (3.135) λόγω των (3.80) γράφεται

$$\frac{\partial(T^{-1}, PT^{-1})}{\partial(E, V)} = \frac{\partial(T^{-1}, PT^{-1})/\partial(T, V)}{\partial(E, V)/\partial(T, V)} > 0$$

Η Ιακωβιανή στον παρονομαστή δίνει τη [θετική λόγω (3.132)] θερμοχωρητικότητα C_V. Άρα αρκεί να έχουμε $[\partial(T^{-1}, PT^{-1})/\partial(T,V)] > 0$, που οδηγεί μέσω του ορισμού (3.108) στην ανισότητα

$$k_T > 0 \qquad (3.136)$$

Οι συνθήκες (3.132,136), που αποδεικνύουν μέσω της σχέσεως (3.125) την ανισότητα

$$C_P > C_V > 0 \qquad (3.137)$$

είναι υποπεριπτώσεις του *Αξιώματος Le Châtelier*:

"Αν ένα σύστημα βρίσκεται σε ευσταθή ισορροπία, τότε οποιαδήποτε αυθόρμητη μεταβολή στις παραμέτρους του θα προκαλέσει διαδικασίες που τείνουν να αποκαταστήσουν την ισορροπία στο σύστημα".

---

* Η (3.135) είναι η συνθήκη να έχουμε *διακρίνουσα* του τριωνύμου ως προς ΔΕ [στη σχέση (3.134)] αρνητική ∀ ΔV, οπότε οι ρίζες του τριωνύμου αυτού θα είναι φανταστικές, και αφού ο συντελεστής του ΔΕ είναι αρνητικός [λόγω της (3.131)], θα ισχύει η ανισότητα (3.134).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Αν, για παράδειγμα, ποσό θερμότητας ΔQ μεταδοθεί αυθόρμητα σε στοιχείο όγκου ΔV του συστήματος, η θερμοκρασία του στοιχείου ΔV θα αυθηξεί σε σχέση με το άμεσο περιβάλλον του, ώστε η θερμοκρασιακή αυτή διαφορά να αποδώσει το ΔQ και να αναιρεθεί η αρχική διακύμανση. Αυτό είναι το φυσικό νόημα της ανισότητας $C_V > 0$, που είναι μιά συνθήκη *θερμικής ευστάθειας*. [Άν είχαμε $C_V \equiv \frac{\partial Q}{\partial T}|_V < 0$, η διακύμανση $\Delta Q > 0$ θα προκαλούσε ελάττωση της θερμοκρασίας του στοιχείου ΔV, περισσότερη θερμότητα θα εισέρρεε στο στοιχείο ΔV, και θα είχαμε θερμική αστάθεια].

ΑΣΚΗΣΗ. Να συζητηθεί η συνθήκη *μηχανικής ευστάθειας* $k_T > 0$ στα πλαίσια του αξιώματος Le Châtelier.

β. ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ

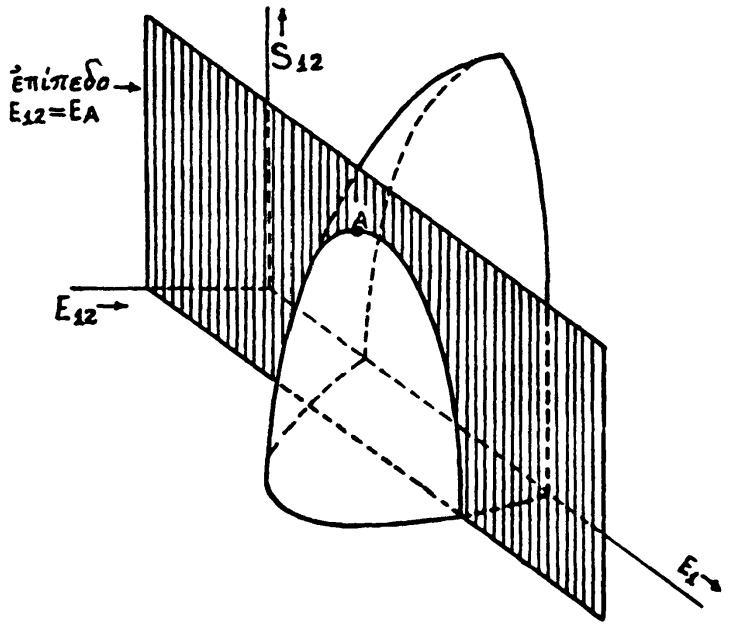
Έστω Α η κατάσταση ΘΙ του συστήματος Σ_{12} [Σχήμα 3.14: $E_o = E_{12}$, $V_o = V_{12}$, $N_o = N_{12}$] στην εντροπική αναπαράσταση $S_{12} = S_{12}(E_{12}, V_{12}, N_{12}) = S_A$, και $E_{1A} = E_A - E_{2A}$ η ενέργεια του Σ_1 στην κατάσταση Α. Όπως είπαμε προηγουμένως, μια τυχαία διακύμανση $E_{1A} \to E_{1A} + \Delta E$ στην ενέργεια του υποσυστήματος Σ_1 (που διατηρεί την ολική ενέργεια E_A του Σ_{12}) απομακρύνει το Σ_{12} από την κατάσταση ισορροπίας Α και ελαττώνει την εντροπία S_A. Έχουμε δηλαδή

$$S_{12}(E_{12} = E_A, E_1 = E_{1A} + \Delta E) < S_{12}(E_{12} = E_A, E_1 = E_{1A}) \equiv S_A \qquad (3.138)$$

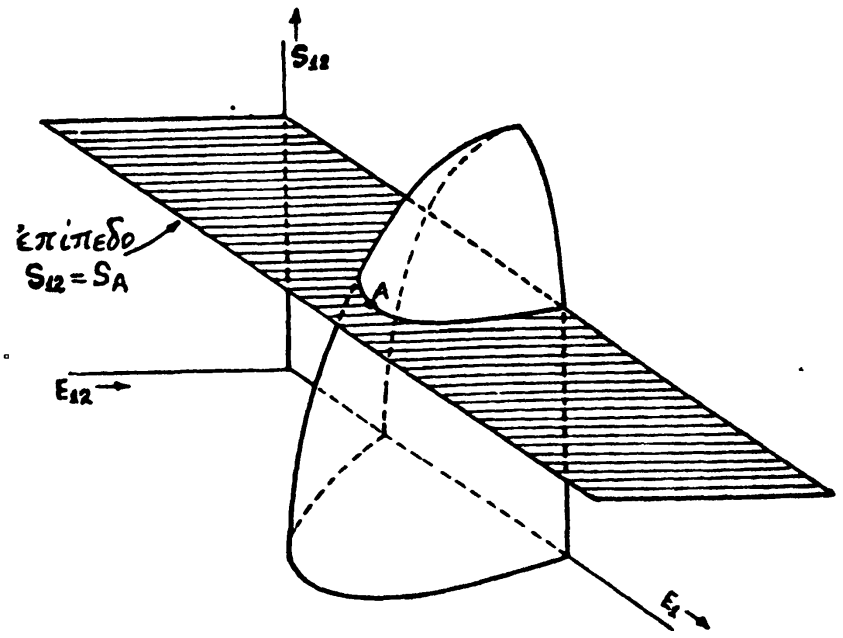
Η συνθήκη ολικής ευστάθειας (3.138), που εκφράζει τη μεταβλητική (ως προς E_1) διατύπωση του Β΄θερμοδυναμικού νόμου στην εντροπική αναπαράσταση, παριστάνεται γραφικά στο Σχ. 3.17.

Μπορούμε τώρα να εκφράσουμε το κριτήριο ευστάθειας (3.138) στην ενεργειακή αναπαράσταση $E_{12} = E_{12}(S_{12}, V_{12}, N_{12})$ ως εξής. Από την άσκηση της σελ. 73 γνωρίζουμε ότι η απόλυτη θερμοκρασία Τ είναι θετική. Επομένως η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση της ολικής ενέργειας υπό σταθερά (V, N) – βλέπε την πρώτη από τις εξισώσεις (3.80). Αντί λοιπόν να προσδιορίζουμε το σημείο Α του Σχ.3.17 κρατώντας σταθερή την ολική ενέργεια $E_{12} = E_A$ και μεγιστοποιώντας την εντροπία $S_{12}(E_1)$, μπορούμε να κρατήσουμε





Σχήμα 3.17. Η κατάσταση ΘΙ Α του Σ_{12} (Σχ.3.14) ως σημείο ολικού μεγίστου της εντροπίας $S_{12}(E_1)$ για σταθερή ολική ενέργεια $E_{12}=E_A$ και μεταβλητή ενέργεια E_1 του υποσυστήματος Σ_1.



Σχήμα 3.18. Η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας Α του συστήματος Σ_{12} (Σχ.3.14) ως σημείο ολικού ελαχίστου της συνάρτησης ενέργειας $E_{12}(E_1)$ για σταθερή εντροπία $S_{12}=S_A$, αλλά μεταβλητό το μέγεθος E_1 (ή το V_1, ή το S_1).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σταθερή την ολική εντροπία S_{12} [βλέπε (3.140)] και να *ελαχιστοποιήσουμε* την ολική ενέργεια E_{12} [βλέπε εξ. (3.139) και Σχ.3.18]. Πράγματι, για κάθε διακύμανση $\Delta E \gtrless 0$ στην (3.138) υπάρχει τιμή

$$E_{12} = E_A + |\Delta E_A| > E_A \tag{3.139}$$

που μετατρέπει την ανισότητα (3.138) σε ισότητα

$$S_{12}\,(E_{12} = E_A + |\Delta E_A|\,,\ E_1 = E_{1A} + \Delta E)$$

$$= S_{12}\,(E_{12} = E_A,\ E_1 = E_{1A}) \equiv S_A \tag{3.140}$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1. Θυμίζουμε τον ανάλογο μεταβλητικό ορισμό ενός *κύκλου* [↔ κατάσταση Α], είτε ως το γεωμετρικό επίπεδο σχήμα που έχει το μέγιστο εμβαδό [↔ εντροπία] για δοσμένη σταθερή περίμετρο [↔ ενέργεια], είτε ως το επίπεδο γεωμετρικό σχήμα που έχει την ελάχιστη περίμετρο για δοσμένο σταθερό εμβαδό!

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2. Στο κριτήριο ευστάθειας (3.139,140) μπορούμε αντί της ενδοενεργειακής διακύμανσης $E_{1A} \to E_{1A} + \Delta E$ να θεωρήσουμε μιά *ενδοεντροπική* διακύμανση $S_{1A} \to S_{1A} + \Delta S$, οπότε αντί της εσωτερικής μεταβλητής E_1 στο Σχ.3.18 θα έχουμε ισοδύναμα τη μεταβλητή S_1. Τότε το αντίστοιχο στην (3.133) κριτήριο ευστάθειας για την ενεργειακή αναπαράσταση γίνεται

$$E(S+\Delta S,\ V+\Delta V,\ N) + E(S-\Delta S,\ V-\Delta V,\ N) > 2E(S,\ V,\ N) \tag{3.141}$$

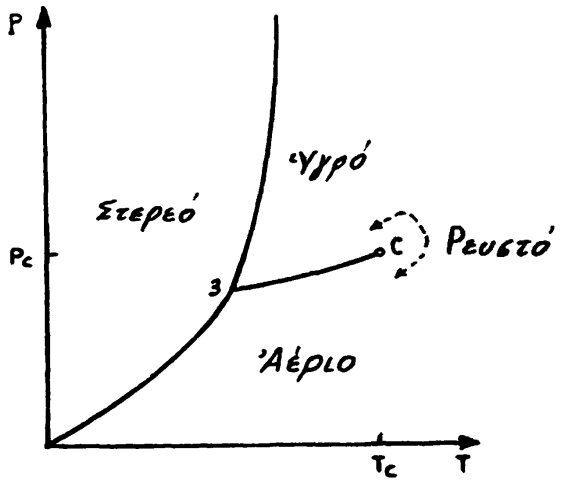
4. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΩΝ ΦΑΣΕΩΣ

i. ΤΥΠΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ PVT

Μετατροπές φάσεως όπως : υγρό ⇄ στερεό ⇄ αέριο, ή παραμαγνήτης ⇄ σιδηρομαγνήτης, κανονικός αγωγός ⇄ υπεραγωγός είναι ζωτικής σημασίας για τον πολιτισμό και την ίδια τη ζωή πάνω στη γη. Εξ ορισμού, μια μετατροπή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φάσεως είναι πρώτης τάξης όταν χαρακτηρίζεται από πεπερασμένη ασυνέχεια σε μια πρώτη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs G(T, P), όπως είναι η εντροπία $S = -\partial_T G|_P$. Σ' αυτή την περίπτωση η *λανθάνουσα θερμότητα* ($\Delta S \cdot T_t$) είναι μη μηδενική. Δηλαδή καθώς η ουσία μεταπίπτει από μια φάση υψηλής θερμοκρασίας σε μια χαμηλής θερμοκρασίας (π.χ. από υγρό σε στερεό) εκλύεται ένα ποσό θερμότητας $\Delta S \cdot T_t \neq 0$ υπό (σχεδόν) σταθερή θερμοκρασία μετατροπής T_t. Στο σημείο μετατροπής η δομή του υλικού αλλάζει ριζικά, γιατί τα ατάκτως κινούμενα μόρια του ρευστού επικεντρώνονται στις διαταγμένες πλεγματικές θέσεις του στερεού.



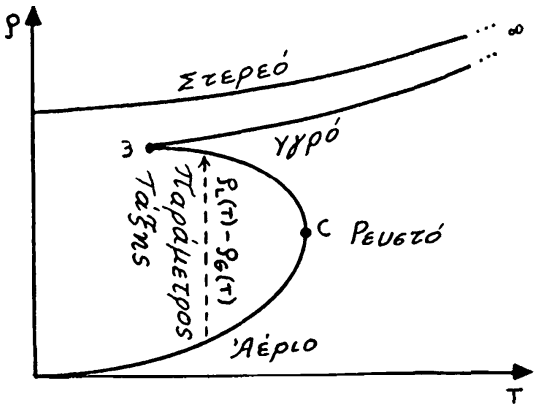
Σχήμα 3.19. Το διάγραμμα φάσεων TP ενός τυπικού απλού συστήματος PVT. Στο κοινό σημείο 3 συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις. C είναι το κρίσιμο σημείο.

Στο Σχ. 3.19 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων TP ενός τυπικού απλού συστήματος PVT. Οι τρεις καμπύλες συνύπαρξης που περιγράφουν εξάχνωση, εξαέρωση ή τήξη διαχωρίζουν το επίπεδο TP σε περιοχές όπου η ευσταθής θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας είναι μια ομογενής φάση (στερεό, υγρό ή αέριο). Όταν το καταστατικό σημείο συναντήσει κάποια από τις καμπύλες αυτές, επέρχεται μετατροπή φάσεως πρώτης τάξης. Αν όμως συμβεί να περάσει το σύστημα από το λεγόμενο *κρίσιμο σημείο* $C(T_c, P_c)$, τότε η μετατροπή φάσεως είναι συνεχής. Σε κάθε γειτονιά $T>T_c$ του σημείου C μπορεί το σύστημα να μετατραπεί από υγρό σε αέριο και αντίστροφα, με συνεχή τρόπο, χωρίς εμφάνιση λανθάνουσας θερμότητας ή ασυνέχειας όγκου $V= \partial_P G|_T$. Η καμπύλη τήξεως πιστεύεται ότι προεκτείνεται μέχρι το άπειρο στο επίπεδο PT.

Έστω ότι το καταστατικό σημείο κινείται στην καμπύλη εξαερώσεως (3C). Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, η πεπερασμένη διαφορά πυκνότητας $\Delta\rho=\rho_L-\rho_G$

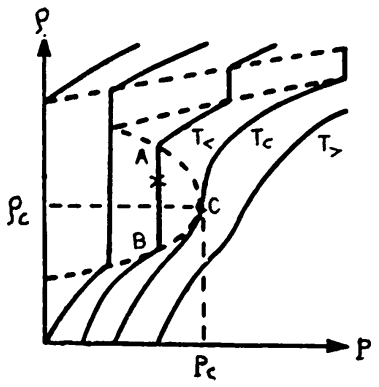
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης ελαττώνεται συνεχώς μέχρι το μηδέν, όπως δείχνει το Σχ.3.20

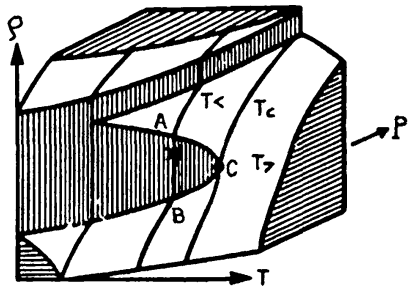


Σχήμα 3.20. Το διάγραμμα φάσεων του Σχ. 3.19 στο επίπεδο Tρ. Το μέγεθος $|\rho_L(T)-\rho_G(T)|$ λέγεται *παράμετρος τάξης* της μετατροπής φάσεως υγρό $\rightleftarrows$ αέριο.

Στα δύο επόμενα Σχήματα (3.21, 22) παρουσιάζονται για το σύστημα του Σχ. 3.19 το φασικό διάγραμμα στο χώρο Pρ και η πλήρης επιφάνεια της καταστατικής εξίσωσης F(T,P,ρ) = 0, αντίστοιχα. Το κατακόρυφο τμήμα AB της ισόθερμης $T_<(<T_c)$ στα Σχ.(3.21, 22) παριστάνει την περιοχή συνύπαρξης αέριας - υγρής φάσης. Κάθε ενδιάμεση κατάσταση X είναι *μείγμα* υγρής (A) και αέριας (B) φάσης.



Σχήμα 3.21. Τυπικό διάγραμμα φάσεων Pρ απλού ρευστού.

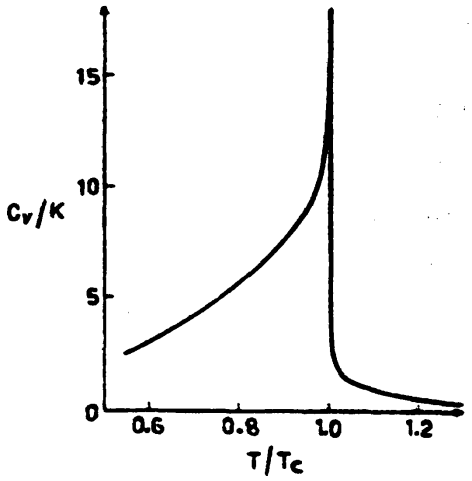


Σχήμα 3.22. Η καταστατική επιφάνεια F(T,P,ρ) = 0 απλού ρευστού.

Μια πρώτη ματιά στα προηγούμενα φασικά διαγράμματα πιθανώς να αποκρύψει τη σπουδαιότητα του κρίσιμου σημείου C. Το επόμενο όμως Σχ. 3.23

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αποκαλύπτει πειραματικά ότι συναρτήσεις απόκρισης όπως η C_V (για $\rho=\rho_c$) απειρίζονται στη γειτονιά του κρίσιμου σημείου.



Σχήμα 3.23. Θερμοχωρητικότητα $C_V(T)$ για το αέριο αργόν κατά μήκος της κρίσιμης ισόχωρης γραμμής $\rho=\rho_c$ [Fisher (1964)].

Οι δυό συνυπάρχουσες φάσεις κατά μήκος π.χ. της καμπύλης εξαερώσεως (3C) του Σχ. 3.19, μπορούν να θεωρηθούν ως δυο συστήματα σε ΘΙ μεταξύ τους, όπως τα Σ_1, Σ_2 του Σχ.3.14, οπότε ισχύουν οι συνθήκες ισορροπίας (3.127-129). Από τις εξ. (3.129, 104΄) προκύπτει

$$g_1(T,P) = g_2(T,P) \tag{3.142}$$

όπου g_1,g_2 είναι τα δυναμικά Gibbs ανά σωματίδιο στις φάσεις 1 (π.χ. αέρια φάση) και 2 (υγρή φάση). Διαφορίζοντας την εξ. (3.142) *κατά μήκος* της καμπύλης εξαερώσεως παίρνουμε

$$dg_1 = - s_1\, dT + \upsilon_1\, dP = dg_2 = - s_2\, dT + \upsilon_2\, dP \tag{3.143}$$

Τα μεγέθη $s_{1,2}$ είναι οι εντροπίες ανά σωματίδιο και $\upsilon_{1,2}$ είναι οι αντίστοιχοι όγκοι. Από την εξ. (3.143) συμπεραίνουμε

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συνύπ.} = \frac{s_1 - s_2}{\upsilon_1 - \upsilon_2} \equiv \frac{l_{12}}{T(\upsilon_1 - \upsilon_2)} \tag{3.144}$$

Το μέγεθος l_{12} είναι η λανθάνουσα θερμότητα ανά σωματίδιο που απαιτείται να απορροφήσει το σύστημα για να μετατραπεί από την υγρή (2) στην αέρια φάση (1) υπό σταθερή θερμοκρασία T. Η εξ. (3.144) λέγεται *εξίσωση Clausius-Clapeyron*. Μπορούμε προσεγγιστικά να γράψουμε



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συνύπ} \approx \frac{Pl_{12}}{kT^2}$$

γιατί ισχύει $\upsilon_1 >> \upsilon_2$, και θεωρούμε την αέρια φάση κατά προσέγγιση ιδανική ($\upsilon_1 \approx kT/P$). Αν θεωρήσουμε ακόμη σχεδόν σταθερή τη λανθάνουσα θερμότητα, ολοκληρώνουμε την προηγούμενη διαφορική εξίσωση και βρίσκουμε αμέσως

$$P(T) \approx P_o \exp\left\{ -\frac{l_{12}}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right\} \qquad (3.145)$$

Το ζεύγος (P_o, T_o) προσδιορίζει ένα σημείο αναφοράς κατά μήκος της καμπύλης εξαερώσεως.

Πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τη συμπεριφορά θερμοδυναμικών συστημάτων κοντά σε συνθήκες μετατροπής φάσεως αποκομίζουμε και από τη μελέτη των κριτηρίων ευστάθειας. Από τις ανισότητες (3.132, 137) συνάγουμε μέσω των εξ. (3.114,115) τις σχέσεις

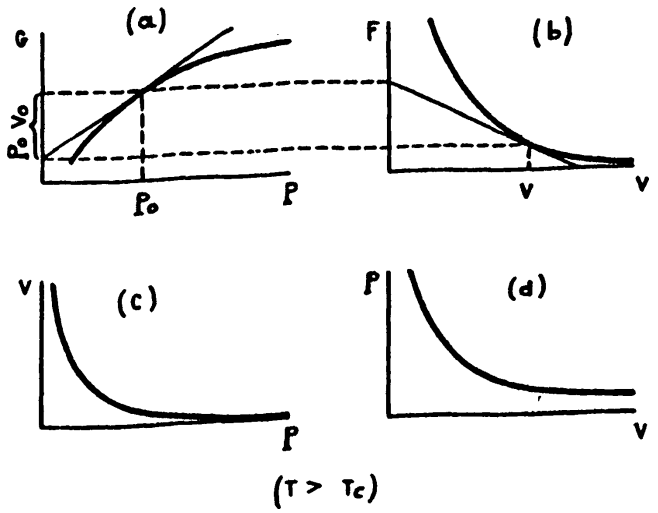
$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_P = -\frac{1}{T} C_P \le 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big|_V = -\frac{1}{T} C_V \le 0 \qquad (3.146)$$

Από τη συνθήκη μηχανικής ευστάθειας (3.136) και τις εξ. (3.116,89,108) προκύπτει

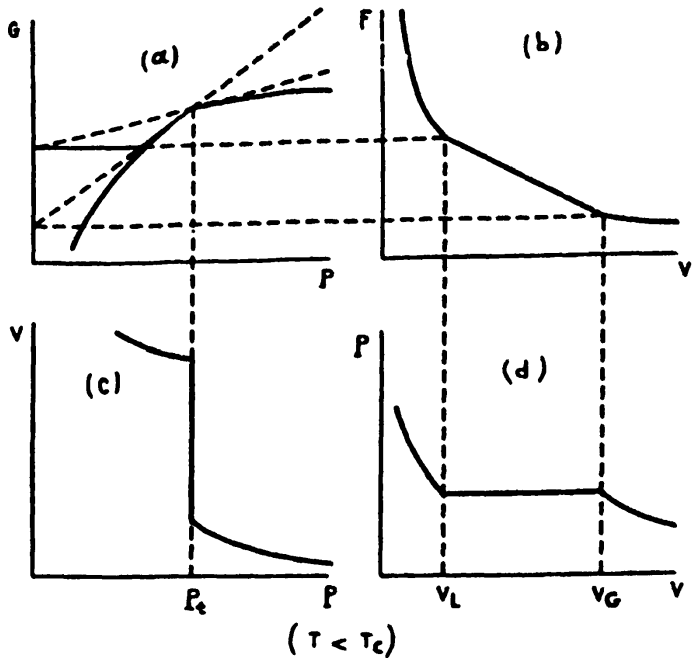
$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big|_T = -Vk_T \le 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\Big|_T = \frac{\partial(-P)}{\partial V}\Big|_T = (Vk_T)^{-1} \ge 0 \qquad (3.147)$$

Η ύπαρξη μετατροπής φάσεως δεν αναιρεί τις σχέσεις (3.146, 147). Απλά δημιουργεί σε πρώτη τάξη ασυνέχεια στις πρώτες παραγώγους V και S της συνάρτησης Gibbs. Αν η μετατροπή είναι συνεχής (ανώτερης τάξης), ασυνέχεια παρουσιάζεται σε ανώτερες παραγώγους της G, όπως η C_P. Βλέπε εξ. (3.146), Σχ. 3.23 και τα επόμενα Σχ.3.24, 25, 26. Συμπεραίνουμε ότι η συνάρτηση Gibbs, και κατ' επέκταση κάθε θερμοδυναμικό δυναμικό, δεν είναι αναλυτική συνάρτηση σε περιοχή του μακροσκοπικού παραμετρικού χώρου που περιέχει το σημείο μετατροπής φάσεως πρώτης ή ανώτερης τάξης [βλέπε π.χ. Οικονόμου (1994)].

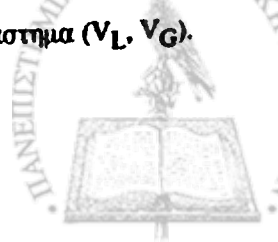
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

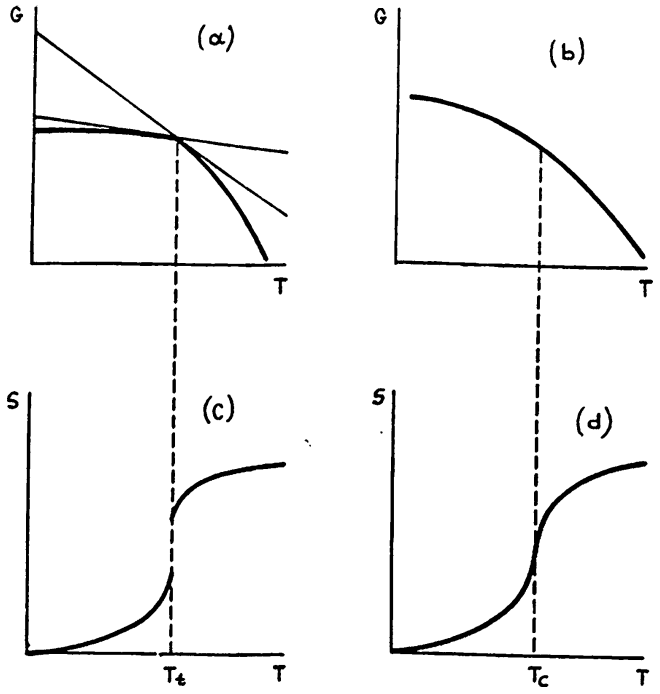


Σχήμα 3.24. Γεωμετρική κατασκευή (a) → (b) της συνάρτησης F = G - PV από τη G. Η θερμοκρασία είναι εδώ μεγαλύτερη από την κρίσιμη (βλέπε Σχ.3.19) και δεν υπάρχει μετατροπή φάσεως. Παρουσιάζονται ακόμη (c , d) οι πρώτες παράγωγοι για $T > T_C$.



Σχήμα 3.25. Όπως στο Σχ. 3.24, αλλά η θερμοκρασία είναι τώρα $T<T_C$ [βλέπε Σχ.3.19] και έχουμε μετατροπή φάσεως πρώτης τάξης. Στο σημείο μετατροπής (T,P_t) η παράγωγος $\partial_P G|_T = V$ είναι ασυνεχής, άρα η $\partial_P V|_T$ απειρίζεται, οπότε ισχύει $\partial_V P|_T = 0$. Από τη δεύτερη εξ. (3.89) προκύπτει τότε $\partial_V F|_T$ = σταθ. Έχουμε δηλαδή *γραμμική* μεταβολή της F στο διάστημα (V_L, V_G).





Σχήμα 3.26. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της συνάρτησης G για σταθερή πίεση (ή της συνάρτησης F για σταθερό όγκο). Στην αριστερή πλευρά [(a),(c)] η μετατροπή φάσεως είναι πρώτης τάξης, ενώ στη δεξιά πλευρά [(b),(d)] είναι συνεχής (ανώτερης τάξης). Στο κάτω μέρος [(c),(d)] απεικονίζεται η εντροπία $S = -\partial_T G|_P = -\partial_T F|_V$. Παρατηρούμε ότι η θερμοχωρητικότητα $C \sim dS/dT$ απειρίζεται σε κάθε θερμοκρασία μετατροπής T_t καθώς και στην κρίσιμη τιμή T_c.

ii. ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΒΜΤ

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται σε ένα *σιδηρομαγνητικό υλικό*, όπως ο σίδηρος, με Χαμιλτόνια

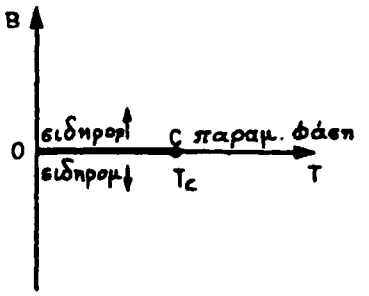
$$H = H_0 - BM \qquad (3.148)$$

Β είναι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ($\leftrightarrow$ P) και M είναι η μαγνήτιση ($\leftrightarrow$ - V) [Griffiths (1964)]. Τα αντίστοιχα των Σχ. 3.19,20 είναι τώρα τα διαγράμματα φάσεων των Σχ.3.27,28.

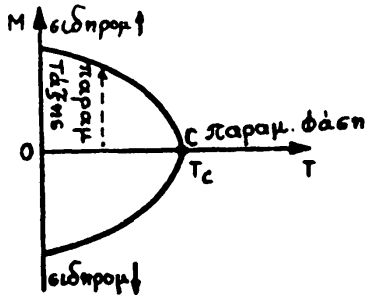
Πάνω από το κρίσιμο σημείο C, δηλαδή για $T > T_c$, το υλικό βρίσκεται σε μία και μόνο φάση, την παραμαγνητική [βλέπε Σχ.3.27, 28]. Το σύστημα εδώ μπορεί να αλλάξει φάση (π.χ. από σιδηρομαγνήτη ↓ σε σιδηρομαγνήτη ↑) με δύο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τρόπους. Είτε διαπερνώντας την ευθεία συνύπαρξης ($B=0$, $T<T_c$), οπότε η μετατροπή είναι πρώτης τάξης, είτε παρακάμπτοντας το κρίσιμο σημείο C από τα δεξιά ($T > T_c$), οπότε η μετατροπή είναι συνεχής (ανώτερης τάξης). Τόν ρόλο



Σχήμα 3.27. Διάγραμμα φάσεων ΤΒ για σιδηρομαγνητικό υλικό με Χαμιλτόνια (3.148). Σε θερμοκρασίες $T<T_c$ εμφανίζεται αυθόρμητη μαγνήτιση $\vec{M}$, με δυο δυνατότητες προσανατολισμού (=φάσεις) ↑ και ↓ (ως προς το $\vec{B}$). Οι δυο φάσεις συνυπάρχουν κατά μήκος της ευθείας ($B=0$, $T<T_c$).



Σχήμα 3.28. Διάγραμμα φάσεων ΤΜ για απλό σιδηρομαγνήτη. Παρατηρείστε την ομοιότητα με το αντίστοιχο διάγραμμα Τ'ρ, Σχ.3.20.

παραμέτρου τάξης παίζει εδώ η *αυθόρμητη μαγνήτιση* M, η οποία μηδενίζεται στην παραμαγνητική φάση ($T > T_c$).

Στο Σχ.3.29 παρουσιάζεται το φασικό διάγραμμα ΒΜ ανάλογο του Σχ.3.21, ενώ στο Σχ. 3.30 εμφανίζεται η πλήρης επιφάνεια της καταστατικής εξίσωσης σιδηρομαγνήτη στο χώρο ΒΜΤ –σύγκρινε με το Σχ.3.22. Το κατακόρυφο τμήμα ΑΒ της ισόθερμης καμπύλης $T_<(<T_c)$ στα Σχ.3.29, 30 παριστάνει περιοχή συνύπαρξης των φάσεων ↑ και ↓. Κάθε ενδιάμεση κατάσταση x είναι γραμμικό μείγμα των καταστάσεων A (↑) και B (↓). Σημειώστε ακόμη ότι η μαγνήτιση δεν είναι αναλυτική συνάρτηση στα σημεία A και B, ότι ολόκληρο το κατακόρυφο τμήμα ΑΒ αντιστοιχεί σε *ένα* σημείο ($T_<$) της ευθείας συνύπαρξης ($B=0$, $T<T_c$) του Σχ.3.27, και ότι ισχύει $M(-B) = -M(B)$ όπως περιμένουμε και διαισθητικά σε μια αντιστροφή του μαγνητικού πεδίου.

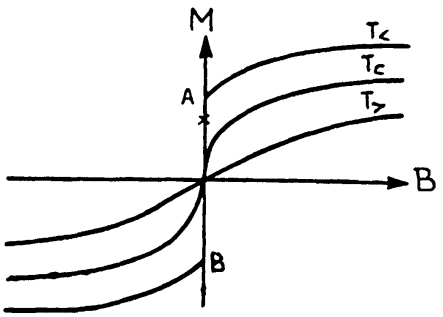
Η αντιστοιχία απλού σιδηρομαγνήτη Χαμιλτόνιας (3.148) με απλό σύστημα PVT ολοκληρώνεται με τα δυο επόμενα Σχ.3.31, 32 που επαληθεύουν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

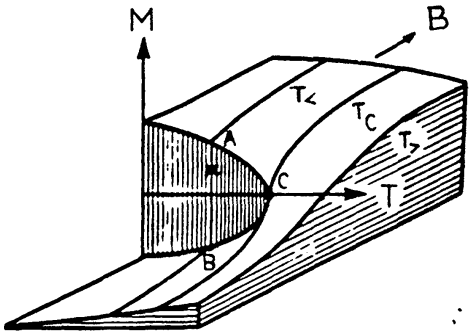
τις επόμενες σχέσεις μαγνητικής ευστάθειας [βλέπε σχέσεις (3.107,146,147) και Griffiths (1964)].

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_B \le 0 \quad , \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big|_M \le 0 \tag{3.149}$$

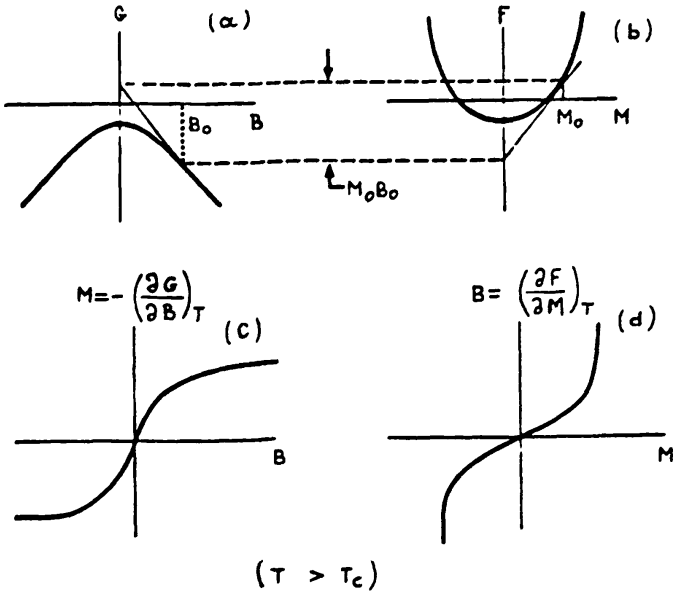
$$\frac{\partial^2 G}{\partial B^2}\Big|_T \le 0 \quad , \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\Big|_T \ge 0 \tag{3.150}$$



Σχήμα 3.29.Τυπικό διάγραμμα φάσεων ΒΜ

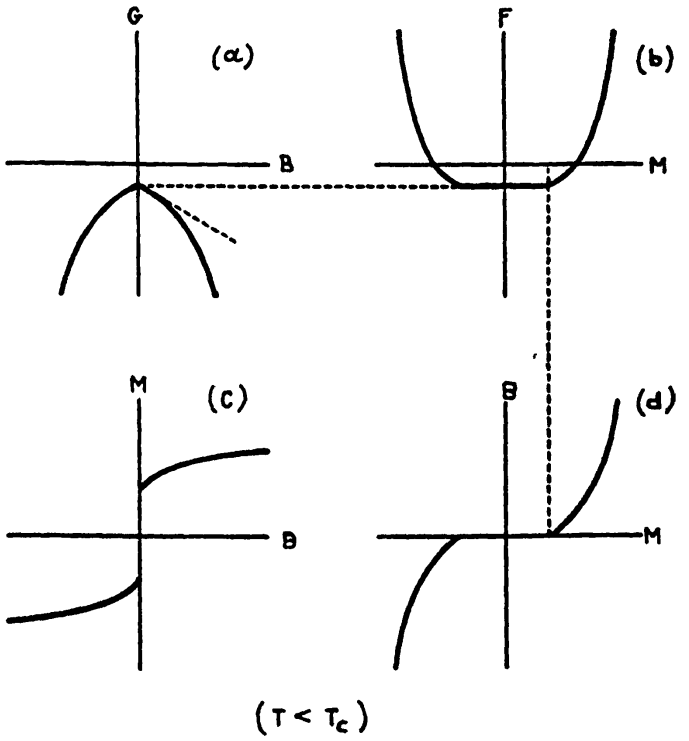


Σχήμα 3.30. Η καταστατική επιφάνεια σιδηρομαγνητικού υλικού ΒΜΤ.



Σχήμα 3.31. Γεωμετρική κατασκευή της μαγνητικής συνάρτησης F=G+BM από την G, για σταθερή θερμοκρασία $T>T_c$, οπότε δεν υπάρχει μετατροπή φάσεως [βλέπε Σχ.3.24,27].





Σχήμα 3.32. Σχέση των μαγνητικών δυναμικών G(T,B) και F(T,M) για $T<T_c$, οπότε υπάρχει μετατροπή φάσεως πρώτης τάξεως [βλέπε Σχ.3.25,27].

Παρατηρούμε ότι η συνάρτηση F(T,M) είναι άρτια συνάρτηση του M, αφού πρέπει η παράγωγος $\partial_M F|_T = B$ να είναι περιττή συνάρτηση του M, γιατί όταν αντιστρέφεται το μαγνητικό πεδίο B αντιστρέφεται και η μαγνήτιση M. Σ' αυτή την παρατήρηση στηρίζεται η φαινομενολογική *θεωρία Landau* για τη μελέτη μετατροπών φάσεως ανώτερης τάξης [βλέπε §9.Δ.2].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

4

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

4

ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Όπως είπαμε στο πρώτο κεφάλαιο, η στατιστική μηχανική είναι ο λογικός σύνδεσμος μεταξύ μικρόκοσμου και μακρόκοσμου. Συνδέει τις μετρήσιμες ιδιότητες ενός φυσικού συστήματος Σ_N με τις μηχανικές ιδιότητες των στοιχειωδών υποσυστημάτων (π.χ. μορίων) του. Με βάση ένα συγκεκριμένο μοριακό μοντέλο – κλασσικό ή κβαντικό – προσπαθούμε να προβλέψουμε π.χ. τις μετρήσιμες ιδιότητες της χάρτινης σελίδας που βρίσκεται μπροστά μας! Ποιά μέθοδο θα ακολουθήσουμε;

Η καθαρά μηχανική μέθοδος αποτυγχάνει, γιατί είναι ανθρωπίνως αδύνατο να μετρηθούν όλοι οι μικροσκοπικοί βαθμοί ελευθερίας του $\Sigma_{N\sim N_0}$ και να λυθούν οι διαφορικές εξισώσεις κίνησης (βλέπε Κεφ. 2). Η μέθοδος της κλασσικής θερμοδυναμικής από την άλλη πλευρά είναι εμπειρικά σωστή αλλά δεν ικανοποιεί τον σύγχρονο φυσικό, γιατί αγνοεί κάθε μοριακό μοντέλο.

Ένα εμπειρικό γεγονός που μας προσανατολίζει προς τη σωστή μέθοδο, είναι το ότι η συμπεριφορά που προσπαθούμε να προβλέψουμε δεν είναι αυστηρά επαναλήψιμη. Αν μετρήσουμε Μ φορές κάποια ιδιότητα Α του Σ_N, κάτω από τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες, δεν θα βρούμε την ίδια τιμή α, Μ φορές. Γενικά υπάρχει μια διακύμανση στις τιμές κάθε μετρήσιμου μεγέθους, όπως συμβαίνει στην κίνηση Brown, που ξεπερνάει τα όρια ισχύος της αβεβαιότητας Heisenberg και δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στα συστηματικά σφάλματα ή στην ποιότητα της μέτρησης. Η διακύμανση αυτή οφείλεται στην αδυναμία κάθε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

μέτρησης που καθορίζει μια μακροκατάσταση R να περιορίσει το Σ_N σε μια και μόνη μικροκατάσταση, ψ_r, του συστήματος. Επομένως στην R αντιστοιχεί εν γένει ένα σύνολο μικροκαταστάσεων

$$R \to \{ \psi_r,\ r = 1, 2, \ldots, \Omega \} \tag{4.1}$$

Κάθε φορά που μετράμε την ιδιότητα A στη μακροκατάσταση R, το σύστημα μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετική μικροκατάσταση $\psi_r \in R$ τη στιγμή της μέτρησης, οπότε το αποτέλεσμα α_r μπορεί να είναι διαφορετικό κάθε φορά. M μετρήσεις του φυσικού μεγέθους A στην ίδια μακροκατάσταση R δίνει μια *κατανομή* αποτελεσμάτων

$$\{\alpha_m,\ m = 1,2, \ldots, M\} = \{\alpha_r :\ n_r \text{ φορές},\ \sum_{r=1}^{\Omega} n_r = M\} \tag{4.2}$$

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει διακυμάνσεις φυσικών μεγεθών της μορφής (4.2) οφειλόμενες στην υποχρεωτική συνθήκη (4.1) είναι η θεωρία πιθανοτήτων. Ο λόγος είναι ο εξής : αφού δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε πειραματικά την αρχική μικροκατάσταση του Σ_N (παρά μόνον τη μακροκατάσταση R), δεν διαθέτουμε τη μικροπληροφορία που είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό της *συγκεκριμένης* $\psi_r \in R$ που ακολουθεί το σύστημα κάθε χρονική στιγμή. Το πρόβλημα είναι:

Πώς θα προβλέψουμε την εμπειρική συμπεριφορά του Σ_N όταν η μικροπληροφορία είναι ανεπαρκής;

Η απάντηση της στατιστικής μηχανικής βασίζεται στην ιδέα να θεωρήσουμε τις μικροκαταστάσεις ψ_r ως *δυνατότητες* ή ενδεχόμενα ύπαρξης του Σ_N στο μικροσκοπικό επίπεδο και σε κάθε ψ_r να αντιστοιχήσουμε έναν αριθμό $p_r \in [0,1]$, δηλαδή την πιθανότητα πραγματοποίησεώς της σε μια μέτρηση

$$\psi_r \to p_r \in [0,1], \quad \sum_r p_r = 1 \tag{4.3}$$

Παρά τις προσπάθειες χιλιάδων φυσικών και μαθηματικών από την εποχή του Boltzmann μέχρι σήμερα η κατανομή πιθανοτήτων (4.3) δεν έχει προσδιορισθεί ακόμη μεσα στα αυστηρά πλαίσια της μηχανικής. Πάντα μια πρόσθετη *υπόθεση στοχαστικής φύσεως* (όπως η υπόθεση μοριακού χάους της κινητικής θεωρίας των αερίων) γίνεται παραδεκτή για να εξηγηθούν οι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

μονόπλευρες χρονικά μακροσκοπικές διαδικασίες (όπως ο Β΄ θερμοδυναμικός νόμος) με βάση τη μικροσκοπική αντιστρέψιμη δυναμική.

Α. ΕΞΙΣΩΣΗ MASTER

Όπως η κυματομηχανική στηρίζεται ουσιαστικά σε ένα αξίωμα, την εξίσωση Schrödinger που δίνει τη δυναμική εξέλιξη ενός πλάτους πιθανότητας, έτσι και η στατιστική μηχανική μπορεί να θεμελιωθεί σε *ένα* ουσιαστικά αξίωμα, την εξίσωση Master που δίνει τη στοχαστική εξέλιξη μιας πιθανότητας κατάληψης. Τα πλεονεκτήματα αυτού του τρόπου θεμελίωσης είναι πολλά. Για παράδειγμα, το αξίωμα ύπαρξης της κατάστασης ΘΙ και το αξίωμα της ισοπιθανότητας, στα οποία στηρίζεται η συνηθισμένη εναλλακτική διατύπωση της στατιστικής μηχανικής [βλέπε π.χ. Mandl (1988)], προκύπτουν ως *πορίσματα* της εξίσωσης Master. Επιπρόσθετα, η εξίσωση αυτή παρέχει ένα γενικό πλαίσιο ενοποίησης φαινομένων θερμοδυναμικής ισορροπίας με χρονοεξαρτώμενα φαινόμενα (όπως η διάχυση) που καταλήγουν σε κατάσταση ΘΙ [βλέπε επόμενη §1.ii].

1. ΣΤΟΧΑΣΤΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ

Θεωρείστε το απομονωμένο σύνθετο σύστημα (Σ+Π) του Σχ. 3.3. Η Χαμιλτόνια του συστήματος αυτού είναι

$$(H_\Sigma + H_\Pi) + \delta H \equiv H_0 + \delta H \qquad (4.4)$$

όπου δH είναι μια ασθενής θερμική αλληλεπίδραση των δύο υποσυστημάτων. Ισχύει δηλαδή κατά μέσον όρο

$$|\langle \delta H \rangle| << |\langle H_0 \rangle| \qquad (4.5)$$

Πράγματι, ο όρος δH προέρχεται ουσιαστικά από την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των συστατικών ("μορίων") του Σ και του Π. Εφόσον τα δύο συστήματα θεωρούνται ηλεκτρικά ουδέτερα σώματα, μόνον τα συστατικά του Σ που

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γειτονεύουν με το Π συνεισφέρουν στο δH. Επομένως το κλάσμα $|\langle \delta H \rangle| / |\langle H_o \rangle|$ θα είναι ανάλογο του λόγου επιφάνειας του Σ προς το άθροισμα των όγκων, που είναι ανάλογο του

$$\frac{N_\Sigma^{2/3}}{(N_\Sigma+N_\Pi)} \leq \frac{1}{N_\Sigma^{1/3}} << 1 , \quad N_\Sigma \sim N_o$$

Έστω $\{\psi_n,\ n = 1,2, \ldots, \Omega\}$ ένα πλήρες σύνολο (αδιατάρακτων) ιδιοσυναρτήσεων του κυρίαρχου Χαμιλτόνιου τελεστή $\mathbf{H}_o$, με εξίσωση ιδιοτιμών

$$\mathbf{H}_o \psi_n = E_{on} \psi_n, \qquad n = 1,2, \ldots \Omega \tag{4.6}$$

Η ασθενής και πολύπλοκη θερμική αλληλεπίδραση δH δρα διαταρακτικά πάνω στον κυρίαρχο όρο H_o με τρόπο στοχαστικό (τυχαίο) και ανεξέλεγκτο. Μια τέτοια δράση του δH προκαλεί:

• *Τυχαιότητα φάσεων* των ιδιοσυναρτήσεων ψ_n στην εξ. (4.6), δηλαδή καταστροφή των κβαντικών κροσσών συμβολής των πιθανοτήτων μέσα στα χρονικά περιθώρια μιας μέτρησης. Επομένως τα πλάτη πιθανότητας $\psi_n = |\psi_n| \cdot e^{i\varphi_n}$ χαρακτηρίζονται ουσιαστικά μόνον από το σύνολο των *πιθανοτήτων κατάληψης* $\{p_n \equiv |\psi_n|^2\}$, και όχι από το ευρύτερο σύνολο $\{|\psi_n|, \varphi_n\}$.

• *Μεταπτώσεις* του απομονωμένου συστήματος (Σ+Π) από μια αδιατάρακτη μικροκατάσταση ψ_n (ή ορθότερα από μια μικρή "κυψελίδα" $|n\rangle$ του χώρου Hilbert) σε μια άλλη ψ_k (ορθότερα σε μια άλλη μικρή "κυψελίδα" $|k\rangle$ του χώρου Hilbert), με πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου

$$W^{\circ}_{kn} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta (E_{ok} - E_{on}) \, |\langle k|\delta \mathbf{H}|n\rangle|^2 = W_{nk} \geq 0, \tag{4.7}$$

Σε πρώτη τάξη ως προς τη διαταραχή δH οι απόλυτες τιμές $|\langle k|\delta \mathbf{H}|n\rangle|$ είναι σταθερές [βλέπε ένα βιβλίο κβαντικής μηχανικής, π.χ. Ταμβάκη (1990)].

• *Στοχαστική χρονική εξέλιξη* των πιθανοτήτων κατάληψης σύμφωνα με την εξίσωση Master

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_k [W_{nk}\, p_k(t) - W_{kn}\, p_n(t)], \quad t \geq 0, \quad n,k = 1,2,,...\Omega \tag{4.8}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο πρώτος όρος στο β΄ μέλος της (4.8) δρα προσθετικά στο ρυθμό αύξησης της $p_n(t)$, γιατί το υπερσύστημα (Σ+Π) διαταράσσεται από την ιδιοκατάσταση $|k(\neq n)>$ στην $|n>$, ενώ ο δεύτερος όρος δρα αφαιρετικά, γιατί το (Σ+Π) μεταπίπτει από την $|n>$ στην $|k(\neq n)>$.

Η εξίσωση Master αποδείχτηκε για πρώτη φορά από τον Pauli το 1928 που χρησιμοποίησε χρονοεξαρτώμενη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξεως [βλέπε Παρτ. Α]. Σύγκριση της εξ. (4.8) με την εξ. (2.41) δείχνει ότι η εξίσωση αυτή έχει παρόμοια μορφή με την εξίσωση Schrödinger. Χονδρικά, αντί για τα μιγαδικά πλάτη $<n|\psi>$ έχουμε τις ίδιες τις πιθανότητες $|<n|\psi>|^2$. Η απουσία όμως της φανταστικής μονάδας από την εξ. (4.8) αφαιρεί τη χρονική κυκλικότητα της εξίσωσης Schrödinger και δημιουργεί το "βέλος του χρόνου". Έτσι η εξίσωση Master οδηγεί στη στατιστική ερμηνεία του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου και στην ύπαρξη μιας μοναδικής, ασυμπτωτικά ($t\to\infty$) στάσιμης κατάστασης ΘΙ ανεξάρτητης από την αρχική κατανομή πιθανότητας $\{p_n(t_o)\}$, αρκεί ο πίνακας μεταπτώσεων (W_{nk}) να είναι *εργοδικός*. Εργοδικότητα (ή συνεκτικότητα στη μαθηματική ορολογία) σημαίνει ότι για κάθε ζεύγος καταστάσεων $(|n>, |k>)$ υπάρχει μια αλυσίδα μη μηδενικών μεταπτώσεων

$$k \overset{W_{kj}}{\leftarrow} j \leftarrow \ldots \beta \overset{W_{\beta\alpha}}{\leftarrow} \alpha \overset{W_{\alpha n}}{\leftarrow} n \tag{4.9}$$

που οδηγεί το σύστημα από τη μία στην άλλη.

i. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

Έστω η (ακραία!) περίπτωση $\Omega = 2$ στην εξ. (4.8). Η εξίσωση Master δίνει το πρωτοτάξιο γραμμικό διαφορικό σύστημα

$$\{\dot{p}_1(t) = W_{12}\, p_2 - W_{21}\, p_1, \quad \dot{p}_2(t) = W_{21}\, p_1 - W_{12}\, p_2,$$

$$t \geq 0, \quad W_{21} = W_{12}\} \tag{4.10}$$

Πρόσθεση των (4.10) δίνει τη συνθήκη διατήρησης της πιθανότητας

$$\dot{p}_{1t} + \dot{p}_{2t} = 0 \Rightarrow p_{1t} + p_{2t} = p_{1o} + p_{2o} = 1$$

Αφαίρεση των (4.10) δίνει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$(p_{1t} - p_{2t}) = (p_{1o} - p_{2o}) \cdot \exp(-2W_{12}t) \tag{4.11}$$

Από την εξ. (4.11) και τη διατήρηση πιθανότητας προκύπτει η λύση

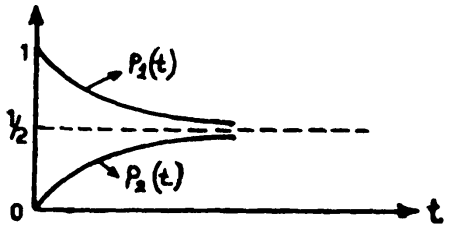
$$\{ p_{1t} = \frac{1}{2} + \frac{p_{1o} - p_{2o}}{2} \exp(-2W_{12}t) ,$$

$$p_{2t} = \frac{1}{2} - \frac{p_{1o} - p_{2o}}{2} \exp(-2W_{12}t) \} \tag{4.12}$$

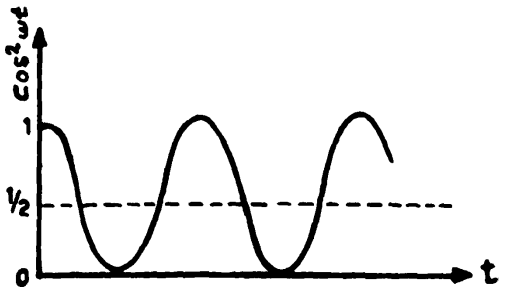
Παρατηρούμε ότι για κάθε αρχική κατανομή $\{p_{1o}, p_{2o}\}$ έχουμε

$$(p_{1t}, p_{2t}) \underset{t\to\infty}{\rightarrow} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \tag{4.13}$$

Δηλαδή για $t >> (1/2W_{12}) \equiv \tau$ το σύστημα αυτό καταλήγει σε μια κατάσταση ΘΙ ανεξάρτητη από την "ιστορία" του. Βλέπε Σχ. 4.1, όπου $p_{1o} = 1$, $p_{2o} = 0$. Ο χρόνος $\tau = (1/2W_{12})$ είναι ο χρόνος χαλάρωσης του στοχαστικού συστήματος.



Σχήμα 4.1. Στοχαστική χρονική εξέλιξη



Σχήμα 4.2. Κβαντική χρονική εξέλιξη

Για σύγκριση, στο Σχ. 4.2 δίνουμε τη *δυναμική* εξέλιξη της πιθανότητας

$$|\langle +x | \psi_t \rangle|^2 = \cos^2 \omega t \tag{4.14}$$

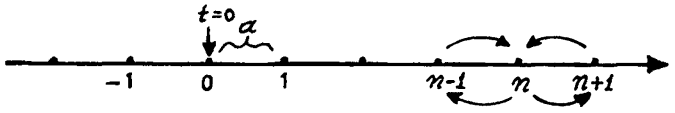
του κβαντικού συστήματος δύο καταστάσεων σπιν (με αρχική συνθήκη $|\psi_o\rangle = |+x\rangle$) που μελετήθηκε στην § 2.B.1 iii. Το σύστημα αυτό δεν καταλήγει ποτέ σε κατάσταση ισορροπίας, ούτε ξεχνά ποτέ την "ιστορία" του! Βέβαια η περίπτωση $\Omega=2$ είναι κλασσικά και κβαντικά επιλύσιμη και δεν χρειάζεται να καταφύγουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σε (προσεγγιστική) θεωρία διαταραχών με συνακόλουθη την εξίσωση Master. Θα εξετάσουμε τώρα ένα πειστικότερο παράδειγμα στοχαστικής εξέλιξης.

ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ - ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Θα περιγράψουμε τώρα *στατιστικά* το πρόβλημα γνήσιας διάχυσης της §3.Α.2.



Σχήμα 4.3. Λιάκριτος μοριακός τυχαίος περίπατος σε μία διάσταση. Η σταθερά χώρου είναι $\Delta x = a$ και η σταθερά χρόνου είναι $\Delta t = \tau$. Οι πλεγματικές θέσεις είναι $\{x_n = n\,a,\ n =$ ακέραιος$\}$ και οι χρονικές στιγμές $\{t_r = r\,\tau,\ r = 0, 1, 2, \ldots\}$.

Ένα μόριο μελάνης ξεκινάει από το σημείο $x = 0$ μονοδιάστατου πλέγματος σταθεράς a σε χρόνο $t = 0$. Κάθε $\Delta t = \tau$ δευτερόλεπτα το μόριο μετατοπίζεται λόγω κίνησης Brown κατά μία πλεγματική θέση είτε δεξιά είτε αριστερά με ίση πιθανότητα 1/2 [βλέπε Σχ. 4.3]. Επομένως η πιθανότητα μετατόπισης ανά μονάδα χρόνου είναι

$$W_{nk} = \delta_{n,k+1} \cdot \frac{1}{2\tau} + \delta_{n,k-1} \cdot \frac{1}{2\tau} = W_{kn} \tag{4.15}$$

Η εξίσωση Master (4.8) για διάκριτο χρόνο γίνεται

$$\frac{p_n(t_{r+1}) - p_n(t_r)}{\tau} = \frac{1}{2\tau} \sum_k (\delta_{n,k+1} + \delta_{n,k-1})\, p_k(t_r) - \frac{1}{2\tau} \sum_k (\delta_{n,k+1} + \delta_{n,k-1})\, p_n(t_r)$$

$$= \frac{1}{2\tau} \{p_{n-1}(t_r) + p_{n+1}(t_r) - p_n(t_r) - p_n(t_r)\}$$

$$\equiv \frac{\alpha^2}{2\tau} \left\{ \frac{\alpha^{-1}\,[p_{n+1}(t_r) - p_n(t_r)] - \alpha^{-1}\,[p_n(t_r) - p_{n-1}(t_r)]}{\alpha} \right\} \tag{4.15'}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στο συνεχές όριο $[\alpha \to 0, \tau \to 0 : \alpha^2/2\tau \equiv D = \text{σταθερό}]$ η προηγούμενη εξίσωση Master δίνει

$$\frac{\partial p_x(t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p_x(t)}{\partial x^2} \tag{4.16}$$

Πολλαπλασιασμός της εξ. (4.16) επί τη μάζα (= M), N μορίων μελάνης δίνει τη μακροσκοπική εξίσωση διάχυσης (3.11) της § 3.A.2. Η (4.16) με αρχική συνθήκη $p_x(0) = \delta(x)$ λύνεται με μετασχηματισμό Fourier

$$\tilde{p}_k(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, p_x(t)\, e^{ikx}, \qquad p_x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, \tilde{p}_k(t)\, e^{-ikx} \tag{4.17}$$

Αντικατάσταση της δεύτερης από τις προηγούμενες εξισώσεις στην (4.16) δίνει τη διαφορική εξίσωση

$$\frac{\partial \tilde{p}_k(t)}{\partial t} = - D k^2 \tilde{p}_k(t) \tag{4.18}$$

Ολοκλήρωση της (4.18) ως προς τον χρόνο δίνει $\tilde{p}_k(t) = \tilde{p}_k(0) \exp(- Dk^2 t)$. Αντικατάσταση της αρχικής κατανομής $p_x(0) = \delta(x)$ στην πρώτη των εξ. (4.17) δίνει $\tilde{p}_k(0) = 1$. Άρα έχουμε $\tilde{p}_k(t) = \exp(- Dk^2 t)$, την οποία αν αντικαταστήσουμε στη δεύτερη των εξ. (4.17) παίρνουμε

$$p_x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{-Dk^2 t} e^{-ikx}$$

$$\equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp\left[-Dt(k + ix/2Dt)^2 - x^2/4Dt\right]$$

$$= \frac{1}{2\pi} e^{-x^2/4Dt} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp\left[-Dt(k + ix/2Dt)^2\right]$$

$$= \frac{e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \tag{4.19}$$



Πολλαπλασιασμός της εξ. (4.19) επί την ολική μάζα M δίνει το φαινομενολογικό αποτέλεσμα (3.26).

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθεί ότι η κατανομή (4.19) διατηρεί την ολική πιθανότητα εύρεσης του μορίου οπουδήποτε στο χώρο.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Χωρίς να λυθεί η διαφορική εξίσωση (4.16), να δειχθεί ότι ισχύει $\partial_t \langle x(t) \rangle = 0$ και $\partial_t \langle x^2(t) \rangle = 2D$.

2. ΓΕΝΙΚΗ ΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ MASTER

Η συντομογραφία

$$h_n \equiv \sum_{k(\neq n)} W_{nk} = \sum_{k(\neq n)} W_{kn} \tag{4.20}$$

επιτρέπει να γράψουμε την εξίσωση (4.8)

$$\dot{p}_n(t) = \sum_k W_{nk}\, p_k - h_n\, p_n \equiv \sum_k (W_{nk} - \delta_{nk}\, h_n)\, p_k \tag{4.21}$$

Αν αθροιστεί η εξ. (4.21) ως προς n, προκύπτει η συνθήκη διατήρησης της πιθανότητας

$$\sum_n p_n(t) = 1 \tag{4.22}$$

Για να λύσουμε την εξίσωση Master χρησιμοποιούμε μετασχηματισμό Laplace [βλέπε Παρτ. Β] στην έκφραση (4.21). Από την εξ. (Β.11) προκύπτει

$$L[\dot{p}_n(t)] = -p_n(0) + s\,\tilde{p}_n(s)$$

$$= \sum_k (W_{nk} - h_n\, \delta_{nk})\, \tilde{p}_k(s) = -p_n(0) + s \sum_k \delta_{nk}\, \tilde{p}_k(s)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έχουμε συνεπώς να λύσουμε το *αλγεβρικό* σύστημα ως προς s

$$\sum_{k=1}^{\Omega} [s\,\delta_{nk} - (W_{nk} - h_n\,\delta_{nk})]\,\tilde{p}_k(s) = p_n(0), \quad n = 1,2,\ldots,\Omega \tag{4.23}$$

Η μέθοδος Cramer δίνει

$$\tilde{p}_j(s) = \frac{\Pi_j(\Omega\text{-}1,s)}{\det(s1\text{-}M)}\ , j = 1,2,\ldots\Omega \tag{4.24}$$

όπου $\Pi_j(\Omega\text{-}1,s)$ είναι ένα πολυώνυμο Ω-1 βαθμού ως προς s, det συμβολίζει ορίζουσα, 1 τον μοναδιαίο πίνακα $\Omega x\Omega$, και **M** ορίζεται ως εξής

$$\mathbf{M} \equiv (W_{nk} - h_n\,\delta_{nk}) = \begin{pmatrix} -h_1 & W_{12} & W_{13} & \ldots & W_{1\Omega} \\ W_{21} & -h_2 & W_{23} & \ldots & W_{2\Omega} \\ . & . & . & & . \\ . & . & . & & . \\ W_{\Omega 1} & W_{\Omega 2} & W_{\Omega 3} & \ldots & -h_\Omega \end{pmatrix} \tag{4.25}$$

Ο πίνακας **M** έχει τις εξής ιδιότητες:

i. Είναι Ερμιτιανός. Άρα οι ιδιοτιμές του είναι πραγματικές.

ii. Μία ιδιοτιμή του **M** είναι η $\lambda = 0$.

[Απόδειξη. Από τον ορισμό (4.25) έχουμε

$$\det(\mathbf{M} - \lambda 1) = \begin{vmatrix} -h_1\text{-}\lambda & W_{12} & \ldots & W_{1\Omega} \\ W_{21} & -h_2\text{-}\lambda & \ldots & W_{2\Omega} \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ W_{\Omega 1} & W_{\Omega 2} & \ldots & -h_\Omega\text{-}\lambda \end{vmatrix} \tag{4.26}$$

Προσθέτουμε τις στήλες της ορίζουσας (4.26) στην πρώτη της στήλη (η τιμή της ορίζουσας δεν αλλάζει). Άρα ισχύει λόγω του ορισμού (4.20)


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\det(\mathbf{M}-\lambda\mathbf{1}) = \begin{vmatrix} -\lambda & W_{12} & \dots & W_{1\Omega} \\ -\lambda & -h_2-\lambda & \dots & W_{2\Omega} \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ -\lambda & W_{\Omega 2} & \dots & -h_\Omega-\lambda \end{vmatrix} = -\lambda \begin{vmatrix} 1 & W_{12} & \dots & W_{1\Omega} \\ 1 & -h_2-\lambda & \dots & W_{2\Omega} \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ 1 & W_{\Omega 2} & \dots & -h_\Omega-\lambda \end{vmatrix} \qquad (4.27)$$

από την οποία προκύπτει ότι η τιμή $\lambda = 0$ *είναι* ιδιοτιμή του $\mathbf{M}$].

iii. Αν ο πίνακας μεταπτώσεων $\mathbb{W}$ είναι εργοδικός [βλέπε ορισμό (4.9)], τότε η ιδιοτιμή $\lambda = 0$ είναι *απλή ρίζα* του χαρακτηριστικού πολυωνύμου $\det(\mathbf{M}-\lambda\mathbf{1}) = 0$.

[Απόδειξη. Από την εξ. (4.27) έχουμε

$$\det(\lambda\mathbf{1}-\mathbf{M}) = \lambda \begin{vmatrix} \Omega & \lambda & \dots & \lambda \\ 1 & h_2+\lambda & \dots & -W_{2\Omega} \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ 1 & -W_{\Omega 2} & \dots & h_\Omega+\lambda \end{vmatrix} \equiv \lambda\, A_\Omega(\lambda) \qquad (4.28)$$

όπου οι γραμμές της ορίζουσας $\lambda^{-1}\det(\lambda\mathbf{1}-\mathbf{M})$ προστέθηκαν στην πρώτη γραμμή και χρησιμοποιήθηκε ο ορισμός (4.20).

Θέλουμε να αποδείξουμε ότι ισχύει $A_\Omega(0) \neq 0$. Ανάπτυξη της ορίζουσας $A_\Omega(0)$ ως προς τα στοιχεία της πρώτης γραμμής δίνει

$$A_\Omega(0) = \Omega \begin{vmatrix} h_2 & -W_{23} & \dots & -W_{2\Omega} \\ -W_{32} & h_3 & \dots & -W_{3\Omega} \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ -W_{\Omega 2} & -W_{\Omega 3} & \dots & h_\Omega \end{vmatrix} \equiv \Omega \det \mathbf{B}_{\Omega-1} \qquad (4.29)$$

Από τις εξ. (4.20,29: $\Omega = 2$) έχουμε $A_2(0) = 2\,W_{12} \neq 0$, αφού ο $\mathbf{W}$ είναι εργοδικός. Για τον ίδιο λόγο από τις εξ. (4.20,29 : $\Omega = 3$) έχουμε

$$A_3(0) = 3 \begin{vmatrix} h_2 & -W_{23} \\ -W_{32} & h_3 \end{vmatrix} = 3(W_{21}\,W_{31} + W_{21}\,W_{32} + W_{23}\,W_{31}) \neq 0$$

Γενικά ($\Omega > 1$) παρατηρούμε τα εξής

• Ο $(\Omega-1)\times(\Omega-1)$ συμμετρικός πίνακας $\mathbf{B}_{\Omega-1}$ της εξ. (4.29) *είναι* εργοδικός, αφού τα μη διαγώνια στοιχεία του είναι στοιχεία του εξ υποθέσεως εργοδικού πίνακα $\mathbf{W}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

• Ο πίνακας $B_{\Omega-1}$ είναι γνήσια διαγώνια επικεντρωμένος (irreducibly diagonally dominant), γιατί ισχύει εξ ορισμού

$$|h_i| \geq \sum_{j(\neq i)}^{\Omega} |-W_{ij}| = h_i - W_{i1} \ , \quad i = 2, 3, \ldots \Omega \tag{4.30}$$

Σημειώστε ότι κάποια από τις σχέσεις (4.30) είναι γνήσια ανισότητα, αλλιώς θα είχαμε $W_{i1} = 0 \ \forall$ i, πράγμα *άτοπο* λόγω της εργοδικής ιδιότητας του W.

• Τα διαγώνια στοιχεία του $B_{\Omega-1}$ είναι θετικοί πραγματικοί αριθμοί, γιατί ισχύει λόγω της

$$h_i = W_{i1} + W_{i2} + \ldots + W_{i\Omega} > 0, \quad i = 2, 3, \ldots \Omega$$

αλλιώς θα είχαμε $W_{i1} = W_{i2} = \ldots = W_{i\Omega} = 0$ για κάποιο i, πράγμα *άτοπο* λόγω εργοδικότητας του W.

Από τις τρείς προηγούμενες ιδιότητας του $B_{\Omega-1}$ προκύπτει από γνωστό θεώρημα της γραμμικής άλγεβρας ότι οι ιδιοτιμές του είναι πραγματικοί θετικοί αριθμοί. Βλέπε π.χ. Varga (1962), σελ. 23. Άρα ισχύει λόγω της εξ. (4.29): $0 <$ (γινόμενο ιδιοτιμών) $= \det B_{\Omega-1} \equiv \Omega^{-1} A_{\Omega}(0) \neq 0$].

iv. Όλες οι ιδιοτιμές του πίνακα M είναι μη θετικές.

[Απόδειξη. Έστω $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots x_\Omega)^T$ ένα Ω-διάστατο αυθαίρετο διάνυσμα με πραγματικές συνιστώσες. Ο άνω - δείκτης ^{T} σημαίνει ανάστροφος (Transposed). Με βάση τις εξ. (4.7, 20) εύκολα μπορεί κανείς να αποδείξει (Άσκηση !) ότι ισχύει

$$\vec{x}^T M \vec{x} = -\sum_i \sum_{<j} W_{ij} (x_i - x_j)^2 \leq 0 \tag{4.31}$$

Επιπλέον, αφού ο M είναι πραγματικός και συμμετρικός μπορεί να διαγωνιοποιηθεί με ένα ορθογώνιο μετασχηματισμό ομοιότητας. Πράγματι, από τον μετασχηματισμό συντεταγμένων

$$\vec{x} = O \vec{y} \Rightarrow \vec{x}^T M \vec{x} = \vec{y}^T O^T M O \vec{y}^T = \sum_{i=1}^{\Omega} \lambda_i y_i^2 \leq 0 \ , \ \forall \vec{y} = O^T \vec{x}$$



όπου χρησιμοποιήθηκε η διαγωνιότητα του πίνακα $\Phi^T M \Phi$ και η σχέση (4.31). Άρα ισχύει $\lambda_i \leq 0,\ i = 1 \div \Omega$].

Επανερχόμαστε τώρα στις εξ. (4.24, 25) και παρατηρούμε ότι οι συναρτήσεις $\tilde{p}_j(s)$ έχουν πόλους τις ιδιοτιμές του πίνακα M. Αφού οι ιδιοτιμές είναι μη θετικές, ισχύει η διάταξη

$$0 = s_0 < |s_1| < |s_2| < \ldots < |s_{\Omega-1}| \tag{4.32}$$

Υποθέσαμε στην εξ. (4.32) χωρίς βλάβη του τελικού συμπεράσματος (4.37) ότι οι αρνητικές ιδιοτιμές είναι απλές. Άρα η συνάρτηση $\tilde{p}_j(s)$ γράφεται

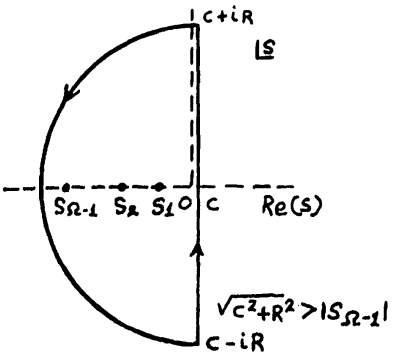
$$\tilde{p}_j(s) = \frac{\Pi_j(\Omega-1,s)}{s(s+|s_1|)(s+|s_2|)\ldots(s+|s_{\Omega-1}|)}$$

Αναπτύσσοντας σε μερικά κλάσματα την προηγούμενη έκφραση έχουμε

$$\tilde{p}_j(s) = \sum_{k=0}^{\Omega-1} \frac{A_{jk}}{(s+|s_k|)} \tag{4.33}$$

όπου $\{A_{jk}\}$ είναι πραγματικοί αριθμοί.

Ο αντίστροφος μετασχηματισμός της (4.33) διατυπώνεται στην εξίσωση (B.9). Εφαρμόζουμε το θεώρημα ολοκληρωτικών υπολοίπων



Σχήμα 4.4. Κλειστός ημικυκλικός δρόμος του μιγαδικού επιπέδου s από τον οποίο προκύπτει το μιγαδικό ολοκλήρωμα Bromwich (B.9) στο όριο $R \to \infty$.

$$\frac{1}{2\pi i} \lim_{R\to\infty} \oint e^{st}\, \tilde{p}_j(s)\, ds = \sum_{k=0}^{\Omega-1} Res_k \{e^{st}\, \tilde{p}_j(s)\} \tag{4.34}$$

για το κλειστό κυκλικό τόξο του Σχ. 4.4. Το περιφερειακό ολοκλήρωμα μηδενίζεται στο όριο $R \to \infty$, γιατί η απόλυτη τιμή $|e^{st}\, \tilde{p}_j(s)|$ μηδενίζεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εκθετικά όταν $Re(s) \to -\infty$, όπου Re σημαίνει πραγματικό μέρος. Επομένως, όπως προκύπτει από τις εξ. (B.9, 4.34,33, 32) έχουμε

$$p_j(t) = A_{j0} + \sum_{k=1}^{\Omega-1} A_{jk} \exp(-|s_k| t), \qquad j = 1 \div \Omega \tag{4.35}$$

Από τη λύση (4.35) της εξίσωσης Master (4.8) βλέπουμε ότι για χρόνο

$$t >> |s_1|^{-1} \equiv \tau \tag{4.36}$$

κάθε απομονωμένο εργοδικό σύστημα προσεγγίζει μια μόνιμη κατάσταση που χαρακτηρίζεται από τη σταθερή κατανομή πιθανότητας

$$\{A_{j0} = \lim_{t \to \infty} p_j(t), \; j = 1 \div \Omega\} \tag{4.37}$$

Η κατανομή αυτή χαρακτηρίζει στατιστικομηχανικά την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Το μέγεθος

$$\tau = |s_1|^{-1} = \text{Max}\{|s_1|^{-1}, |s_2|^{-1}, \ldots, |s_{\Omega-1}|^{-1}\} \tag{4.38}$$

είναι ο χρόνος χαλάρωσης του συστήματος.

Όπως είδαμε στην απόδειξη της εξ. (4.35) – ιδιότητα iii – η εργοδικότητα του πίνακα μεταπτώσεων W είναι απαραίτητη για την ύπαρξη κατάστασης ΘΙ σε απομονωμένο σύστημα Σ_N, γιατί εξασφαλίζει την απλότητα της ιδιοτιμής $s_0 = 0$ και επομένως την ύπαρξη του πεπερασμένου σταθερού όρου A_{j0} στις εκφράσεις (4.35, 37).

ΑΣΚΗΣΗ 1. Αν η μηδενική ιδιοτιμή του πίνακα M είναι απλή αλλά κάποια από τις αρνητικές ιδιοτιμές του είναι πολλαπλή, να αποδειχθεί ότι ισχύει και πάλι το θεμελιώδες αποτέλεσμα (4.37).

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να δειχθεί ότι, αν η μηδενική ιδιοτιμή του πίνακα M ήταν διπλή, τότε θα είχαμε αντί για τη σταθερά A_{j0} των εξ. (4.35,37) μια γραμμική συνάρτηση ως προς τον χρόνο, $\alpha_j t + \beta_j$, που οδηγεί σε φυσικά απαράδεκτο αποτέλεσμα στο όριο $t \to \infty$.



Β. ΙΣΟΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ

Έστω $\{|n\rangle : n = 1 \div \Omega\}$ η ενεργειακή βάση ιδιοκαταστάσεων του κυρίαρχου Χαμιλτόνιου τελεστή $\mathbf{H}_0$ ενός απομονωμένου εργοδικού συστήματος Σ_N. Όπως δείξαμε στην προηγούμενη § 4.Α.2 εξ. (4.37), η πιθανότητα κατάληψης $p_n(t)$ κάθε αδιατάρακτης ιδιοκατάστασης $|n\rangle$ τείνει ασυμπτωτικά με τον χρόνο σε μια σταθερή τιμή A_{no}.

Θα δείξουμε τώρα ότι όλες αυτές οι σταθερές είναι ίσες (*θεώρημα ισοπιθανότητας*):

$$\lim_{t\to\infty} p_1(t) = \lim_{t\to\infty} p_2(t) = \ldots = \lim_{t\to\infty} p_\Omega(t) = \frac{1}{\Omega} \tag{4.39}$$

[Απόδειξη: Παίρνουμε το όριο (4.36) της εξ. Master (4.8). Λόγω του αποτελέσματος (4.37) και του ορισμού (4.20) ισχύει

$$\frac{dp_n(t)}{dt} \approx \frac{d}{dt} A_{no} = 0 = \sum_k W_{nk} \, (A_{ko} - A_{no}) = \sum_k W_{nk} \, A_{ko} - h_n A_{no} \,, \quad n = 1 \div \Omega$$

Το προηγούμενο αλγεβρικό σύστημα ισοδυναμεί λόγω του ορισμού (4.25) με

$$\sum_{k=1}^{\Omega} (-M_{nk}) A_{ko} = 0 \,, \qquad n = 1 \div \Omega \tag{4.40}$$

Το ομογενές αλγεβρικό σύστημα (4.40) με άγνωστες τις σταθερές $\{A_{kn}\}$ *έχει* μη μηδενική λύση, γιατί ισχύει $(-1)^\Omega \det(-M) = \det(M) = (\text{γινόμενο ιδιοτιμών του } M) = 0$ αφού το $\lambda = 0$ *είναι* ιδιοτιμή του M (βλέπε ιδιότητα **ii.** §4.Α.2). Αρκεί λοιπόν να λύσουμε το $(\Omega\text{-}1) \times (\Omega\text{-}1)$ μη ομογενές σύστημα

$$\begin{pmatrix} h_2 & -W_{23} & \ldots & -W_{2\Omega} \\ -W_{32} & h_3 & \ldots & -W_{3\Omega} \\ . & . & . & \\ . & . & . & \\ -W_{\Omega 2} & W_{\Omega 3} & \ldots & h_\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{2o} \\ A_{3o} \\ . \\ . \\ A_{\Omega o} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{21} \\ W_{31} \\ . \\ . \\ W_{\Omega 1} \end{pmatrix} A_{1o} \tag{4.41}$$

Το σύστημα (4.41) *έχει* λύση γιατί ορίζουσα των συντελεστών του είναι η $\det \mathfrak{Z}_{\Omega\text{-}1} = (A_\Omega(0)/\Omega)$ που όπως δείξαμε μετά την εξ. (4.29), είναι διάφορη του μηδενός. Αν γράψουμε τη λύση Cramer του συστήματος (4.41) για τις παραμέτρους $\{A_{jo}, j = 2 \div \Omega\}$ με τον γνωστό τρόπο του

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πηλίκου δύο οριζουσών, και στην ορίζουσα του παρονομαστή $\det B_{\Omega-1}$ προσθέσουμε όλες τις στήλες στη $j^{οστή}$ στήλη (οπότε η ορίζουσα δεν αλλάζει) βρίσκουμε ότι η $\det B_{\Omega-1}$ ισούται με την ορίζουσα του αριθμητή διά του αριθμού A_{1o}. Άρα έχουμε $A_{jo} = A_{1o}$, $\forall j = 2 \div \Omega$. Η κοινή σταθερά A_{1o} βρίσκεται αμέσως, από τη συνθήκη κανονικοποίησης (4.22), ότι έχει την τιμή Ω^{-1}].

Διαπιστώνουμε ότι το λεγόμενο "αξίωμα" της ισοπιθανότητας [βλέπε π.χ. Mandl (1988) ή Reif (1965)] είναι ένα πόρισμα της εξίσωσης Master.

ΑΣΚΗΣΗ Να αποδειχθεί ότι μια μόνιμη κατανομή πιθανότητας $(\dot{p}_n(t) = 0, \quad n = 1 \div \Omega)$ απομονωμένου εργοδικού συστήματος που ακολουθεί στοχαστική χρονική εξέλιξη Master, είναι κατ' ανάγκη ομοιόμορφη $\{p_1 = p_2 = \ldots = p_\Omega = \Omega^{-1}\}$.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ

5

ΑΠΟΜΟΝΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Α. ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Το πλήθος των μικροκαταστάσεων Ω, που προσδιορίζει τη σταθερά ισοπιθανότητας (4.39) για απομονωμένο και εργοδικά στοχαστικό σύστημα Σ_N στη μακροκατάσταση $R_{0,\iota}$, λέγεται *στατιστικό βάρος* $\Omega(R_{0,\iota})$ της μακροκατάστασης. Για απλό ρευστό είναι $R_{0,\iota} = (E,V,N)$, οπότε γράφουμε

$$\Omega = \Omega(E,V,N) \tag{5.1}$$

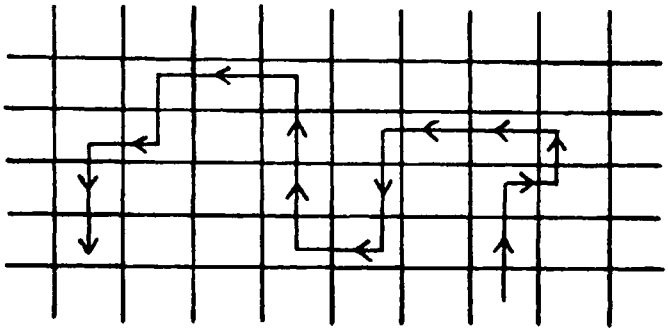
Συνήθως το σύστημα θεωρείται απομονωμένο μέσα στα περιθώρια κάποιας αβεβαιότητας (πειραματικής ή/ και θεωρητικής), $\delta E << E$, στον προσδιορισμό της ενέργειας E. Η παρατήρηση αυτή με το αποτέλεσμα (4.39) μας οδηγεί στη λεγόμενη *μικροκανονική κατανομή* πιθανότητας απομονωμένου συστήματος στην κατάσταση ΘΙ. Για απλό ρευστό έχουμε:

$$p_n = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E,V,N)} & , \quad E_{on} \in (E,\ E+\delta E) \\ 0 & , \quad E_{on} \notin (E,\ E+\delta E) \end{cases} \tag{5.2}$$

Ανάλογες εκφράσεις ισχύουν για οποιοδήποτε απομονωμένο σύστημα που καταλήγει σε ΘΙ. Το σύμβολο $n = 1,2,...,\Omega$ είναι ένας συλλογικός δείκτης των κβαντικών αριθμών που προσδιορίζουν την ιδιοκατάσταση ψ_n του κύριου Χαμιλτόνιου τελεστή $\mathbf{H}_0$ με αντίστοιχη ιδιοτιμή E_{on} – βλέπε εξ. (4.6).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Όπως είδαμε στην § 4.Α.2 βασική ιδιότητα ενός απομονωμένου συστήματος που καταλήγει σε ΘΙ είναι η εργοδικότητα (ή ημι-εργοδικότητα), που σημαίνει ότι αν περάσει αρκετός χρόνος Χ – πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο χαλάρωσης, το σύστημα θα "επισκεφθεί " όλες (ή σχεδόν όλες) τις προσιτές μικροκαταστάσεις του. Βλέπε Σχ. 5.1.



Σχήμα 5.1. Συμβολική καταστατική τροχιά απομονωμένου συστήματος. Κάθε τετράγωνο συμβολίζει μια προσιτή μικροκατάσταση.

Επομένως η *χρονική μέση τιμή* ενός μεγέθους f(t) εργοδικού απομονωμένου συστήματος συμπίπτει με τον *στατιστικό μέσο όρο* :

$$\bar{f} \equiv \lim_{X\to\infty} \frac{1}{X}\int_0^X dt\ f(t) = \sum_{n=1}^{\Omega} f_n\, p_n \equiv \langle f \rangle \qquad (5.3)$$

όπου f_n είναι η τιμή του μεγέθους στη μικροκατάσταση $|\, n >$ και p_n είναι η μικροκανονική κατανομή (5.2).

1. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ

Είναι μερικές φορές χρήσιμο να χαρακτηρίσουμε ένα απομονωμένο σύστημα Σ_N στη ΘΙ, όπως το Σ(E,V,N), από μια αντιπροσωπευτική συλλογή (ensembe) αποτελούμενη από $N(\to\infty)$ πανομοιότυπα συστήματα $\Sigma_N(R_{0,t})$. Το κάθε μέλος της συλλογής μπορεί να βρεθεί σε οποιαδήποτε μικροκατάσταση $|\, n >$ συμβατή με τους δεσμούς που επιβάλλει η μακροκατάσταση $R_{0,t}$. Η νοητή αυτή συλλογή λέγεται *μικροκανονική συλλογή*, γιατί ισχύει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\lim_{N\to\infty} \left(\frac{\nu_n}{N}\right) = p_n\,, \qquad n = 1 \div \Omega \tag{5.4}$$

όπου ν_n είναι ο αριθμός στοιχείων της συλλογής που βρίσκονται στη μικροκατάσταση $|\, n >$, και p_n είναι η μικροκανονική κατανομή (5.2). Η χρονική μέση τιμή (5.3) για απομονωμένο εργοδικό σύστημα γράφεται τότε και ως εξής:

$$\bar{f} = \lim_{X\to\infty} \frac{1}{X} \int_0^X dt\ f(t) = \lim_{N\to\infty} \sum_n f_n \left(\frac{\nu_n}{N}\right) \equiv < f >_\sigma \tag{5.5}$$

όπου $< f >_\sigma$ είναι ο μέσος όρος του μεγέθους f στη μικροκανονική αντιπροσωπευτική συλλογή του συστήματος. Προσοχή (!) να μη γίνεται σύγχυση μεταξύ του αριθμού N των μελών της αντιπροσωπευτικής συλλογής και του πλήθους N των μικροσυστατικών του Σ_N.

2. ΛΕΠΤΟ - ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σε χρόνο $t >> \tau$ ένα απομονωμένο εργοδικό σύστημα οδηγείται στοχαστικά μέσω της εξίσωσης Master σε ισοπιθανότητα $\{p_n = p_k = 1/\Omega :\ n,k = 1,2,....\Omega.\}$ όπως δείξαμε στην § 4.Β. Αντικατάσταση της ισοπιθανότητας στην εξ. (4.8) και χρήση της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας $W_{nk} = W_{kn}$ στην εξ. (4.7) δίνει στην κατάσταση ΘΙ ($t \to\infty$)

$$W_{kn}\, p_n(\infty) = W_{nk}\, p_k(\infty), \quad k = 1 \div \Omega\,, \quad n = 1 \div \Omega \tag{5.6}$$

Η εξίσωση (5.6) λέγεται συνθήκη *λεπτο-ισορροπίας* (detailed balance) απομονωμένου συστήματος. Η συνθήκη αυτή είναι ικανή να οδηγήσει, λόγω της εξ. (4.8), σε μια μόνιμη κατάσταση $\{\dot{p}_n(t) = 0\,,\ \forall\, n = 1 \div \Omega\}$. Δεν είναι όμως εν γένει και αναγκαία. Υπάρχουν στη φύση *μη* εργοδικά απομονωμένα συστήματα που καταλήγουν στοχαστικά σε μόνιμη κατάσταση, χωρίς να ισχύει όμως η (5.6). Βλέπε π.χ. Klein (1955).

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι για εργοδικά απομονωμένα συστήματα η συνθήκη λεπτο-ισορροπίας είναι ικανή *και* αναγκαία για να έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Β. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

1. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Η εντροπία είναι η κεντρική έννοια της θερμοδυναμικής – κλασσικής ή στατιστικής, και μια από τις σημαντικότερες της κβαντικής θεωρίας πολλών βαθμών ελευθερίας. Για μια αυθαίρετη στιγμιαία κατανομή πιθανότητας $\{p_n(t)\}$ ορίζουμε συνήθως ως εντροπία της κατανομής τον στατιστικό μέσο όρο

$$S(\{p_n\}) \equiv -k \sum_n p_n \ln p_n = -k < \ln p > \tag{5.7}$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann. Το μέγεθος (5.7) είναι ένα μέτρο της χαοτικής αταξίας που επικρατεί *στο* σύστημα Σ_N ή, από άλλη σκοπιά, της έλλειψης πληροφορίας *για* το σύστημα. Βλέπε π.χ. Wehrl (1978). Για απομονωμένο σύστημα που ακολουθεί τη στοχαστική χρονική εξέλιξη Master ισχύει, λόγω των εξ. (4.8, 22, 5.7)

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_n [\dot{p}_n \ln p_n + \dot{p}_n] = -k \sum_n \sum_k W_{nk} (p_k - p_n) \ln p_n$$

Εναλλάσσουμε τους "βωβούς" δείκτες (n, k) και προσθέτουμε, οπότε προκύπτει

$$2\dot{S} = -k \sum_n \sum_k [W_{nk} (p_n - p_k) (\ln p_k - \ln p_n)] \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{dS}{dt}\Big|_{\text{απομ}} \geq 0 \tag{5.8}$$

Στην απόδειξη της σχέσεως (5.8) ελήφθη υπόψη η εξ. (4.7) και το γεγονός ότι ο λογάριθμος είναι αύξουσα συνάρτηση του ορίσματός του. Η ισότητα στην (5.8) ισχύει μόνον όταν $p_n = p_k$ για *κάθε* ζεύγος δεικτών (n, k), δηλαδή όταν φθάσει το σύστημα στη θερμοδυναμική ισορροπία (4.39).

Στην κατάσταση αυτή η εντροπία (5.7) γίνεται

$$S = -k \sum_{n=1}^{\Omega} \left(\frac{1}{\Omega}\right) \ln \left(\frac{1}{\Omega}\right) = k \ln \Omega \tag{5.9}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

που είναι ο περίφημος *τύπος του Boltzmann* για την εντροπία απομονωμένου συστήματος.

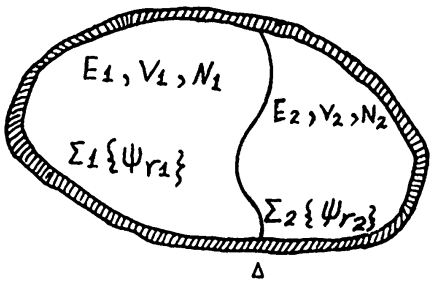
Το αποτέλεσμα (5.8) δικαιολογεί τον γενικό ορισμό της στατιστικής εντροπίας (5.7) και "ερμηνεύει" τον Β΄ θερμοδυναμικό νόμο στη διατύπωση Planck (3.71).

2. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Έστω το απομονωμένο σύστημα $\Sigma_0 = \Sigma_1 + \Sigma_2$ του Σχ. 5.2. Διάφραγμα Δ διαχωρίζει τα υποσυστήματα Σ_1, Σ_2 και έχει τις εξής ιδιότητες :

• Σε χρόνους $t < 0$ το Δ δρα θερμο-μηχανομονωτικά, οπότε κάθε υποσύστημα βρίσκεται σε ΘΙ με τον εαυτό του, αλλά όχι κατ' ανάγκη με τον γείτονά του.

• Σε χρόνους $t \geq 0$ το Δ επιτρέπει ημιστατικές ανταλλαγές ενέργειας, όγκου και αριθμού μορίων μεταξύ των Σ_1 και Σ_2, και έτσι το υπερσύστημα Σ_0 προσεγγίζει ασυμπτωτικά την κατάσταση ΘΙ σύμφωνα με την εξίσωση ισοπιθανότητας (4.39).



Σχήμα 5.2. Στατιστικομηχανική ανάλυση της θερμοδυναμικής ισορροπίας σύνθετου απομονωμένου συστήματος.

Υποθέτουμε λυμένο το κβαντομηχανικό πρόβλημα

$$\{\mathbf{H}_i \psi_{r_i} = \varepsilon_{r_i} \psi_{r_i} : \quad i = 1, 2, \quad r_1 = 1 + \Omega_1, \quad r_2 = 1 + \Omega_2\}_{t<0} \tag{5.10}$$

για κάθε υποσύστημα. Επίσης ισχύουν στο μακροσκοπικό επίπεδο

$$E_1 + E_2 = E_0 , \quad V_1 + V_2 = V_0, \quad N_1 + N_2 = N_0 \tag{5.11}$$

Λόγω των ιδιοτήτων του Δ για $t < 0$ ($t \geq 0$) θα έχουμε (σχεδόν) στατιστική ανεξαρτησία των Σ_1, Σ_2 :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$p_{r_1 r_2}(t) \approx p_{r_1}(t)\ p_{r_2}(t) \tag{5.12}$$

Επομένως η εντροπία (5.7) του Σ_o θα είναι

$$S_o(t) = -k \sum_{r_1} \sum_{r_2} p_{r_1 r_2} \ln p_{r_1 r_2}$$

$$\approx -k \sum_{r_1} \sum_{r_2} p_{r_1} p_{r_2} \ln (p_{r_1} p_{r_2})$$

$$= -k \sum_{r_1} (\sum_{r_2} p_{r_2}) p_{r_1} \ln p_{r_1} - k \sum_{r_2} (\sum_{r_1} p_{r_1}) p_{r_2} \ln p_{r_2}$$

$$= S_1(t) + S_2(t) \tag{5.13}$$

Βλέπουμε ότι η στατιστική εντροπία (5.7) έχει την εκτατική ιδιότητα.

Ορίζουμε τη *στατιστική θερμοκρασία*, *τη στατιστική πίεση* και το *στατιστικό χημικό δυναμικό* κατ' αναλογίαν προς τις εμπειρικές εξ. (3.80):

$$\frac{1}{T_i} \equiv \frac{\partial S_i}{\partial E_i}\Big|_{V_i,N_i}, \quad P_i \equiv T_i \frac{\partial S_i}{\partial V_i}\Big|_{E_i,N_i}, \quad \mu_i \equiv -T_i \frac{\partial S_i}{\partial N_i}\Big|_{E_i,V_i}, \quad i=1,2 \tag{5.14}$$

Εφαρμόζουμε το κριτήριο στατιστικής θερμοδυναμικής ισορροπίας (5.8) στην ακρότατη μορφή $dS_o|_{0,t} = 0$, όπου

$$S_o = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

λόγω των εξ. (5.13,10,1). Ακολουθώντας τη μαθηματική διαδικασία της § 3. B.3i καταλήγουμε στις συνθήκες

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \tag{5.15}$$

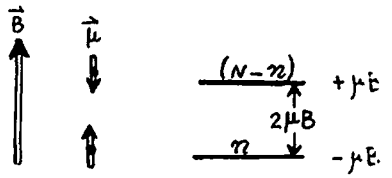
Η πρώτη από τις προηγούμενες συνθήκες αποτελεί τη στατιστική διατύπωση του μηδενικού νόμου της θερμοδυναμικής.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. ΙΔΑΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ

Το κρυσταλλικό υλικό Σ_N αποτελείται από N μαγνητικά δίπολα. Κάθε δίπολο έχει ροπή $\vec{\mu}$, σπιν 1/2 (για απλούστευση των υπολογισμών) και διακρίνεται από τα υπόλοιπα λόγω διαφορετικών πλεγματικών θέσεων. Το δείγμα αυτό βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ και αμελείται η μεταξύ τους αλληλεπίδραση (= ιδανικότητα). Η ενέργεια του συστήματος Σ_N είναι E.



Σχήμα 5.3. Οι δυο δυνατότητες προσανατολισμού με τις αντίστοιχες ιδιοτιμές ενέργειας κάθε διπόλου ($\vec{\mu}$, s = 1/2) ιδανικού παραμαγνήτη. Έχουμε π.χ. $\mu_{Ag} = \mu_B$ [εξ. (2.30)].

Το μονοσωματιδιακό φάσμα ιδιοτιμών μαγνητικής ενέργειας $(-\vec{\mu}\cdot\vec{B})$ με την κατανομή σ' αυτό των N διπόλων παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3. Η συνολική ενέργεια προσδιορίζεται μονοσήμαντα από τον αριθμό κατάληψης n της βασικής στάθμης

$$E(n) = n(-\mu B) + (N - n)\mu B = (N - 2n)\mu B \qquad (5.16)$$

Για σπιν s έχουμε $(2s + 1) - 1 = 2s$ ανεξάρτητους αριθμούς κατάληψης στην έκφραση (5.16). Το στατιστικό βάρος $\Omega(E,B,N)$ που αντιστοιχεί στη μακροκατάσταση (E,B,N) είναι όσοι οι τρόποι επιλογής των n διακρίσιμων πλεγματικών θέσεων που έχουν δίπολο στη βασική στάθμη. Άρα

$$\Omega = \binom{N}{n} \equiv \frac{N!}{n!(N-n)!} \qquad (5.17)$$

Για γενικό σπιν s έχουμε

$$\Omega_s(E,B,N) = \sum_{\{n_i\}}{}' N! / \prod_i n_i! \quad , \quad i = -s,-s+1, \ldots,s \qquad (5.18)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου οι αριθμοί κατάληψης στο άθροισμα $\sum'_{\{n_i\}}$ πληρούν τις συνθήκες

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i \varepsilon_i n_i, \quad \varepsilon_i = (-\vec{\mu} \cdot \vec{B})_i$$

Η στατιστική θερμοδυναμική του απομονωμένου αυτού συστήματος απορρέει από την εντροπία Boltzmann (5.9). Χρησιμοποιούμε την *προσέγγιση Stirling*

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \qquad N >> 1 \tag{5.19}$$

για τα παραγοντικά της εξ. (5.17). Υποθέτουμε ότι κατ' αρχήν ισχύουν επίσης $n >> 1$ και $(N - n) >> 1$, αν και οι τελικές εκφράσεις εφαρμόζονται και πέραν της περιοχής Stirling. Έχουμε λοιπόν

$$S \approx k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln (N - n)] \tag{5.20}$$

Η στατιστική μαγνητική θερμοκρασία προκύπτει από τις εξ. (5.14,16,20)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_N = \frac{\partial n}{\partial E} \cdot \frac{\partial S}{\partial n}\Big|_N = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{n}{N-n}\right) \tag{5.21}$$

Από την προηγούμενη έκφραση συμπεραίνουμε ότι μακροκαταστάσεις με *αναστροφή* πληθυσμών ($n < N - n$) έχουν *αρνητική* απόλυτη θερμοκρασία! Τέτοιες ενεργειακά *μετασταθείς* καταστάσεις έχουν παρατηρηθεί στο εργαστήριο [βλέπε π.χ. Purcell(1951) και Ramsey (1956)]. Αρνητικές μαγνητικές θερμοκρασίες εμφανίζονται σε χρονικά διαστήματα $\tau_{\sigma\sigma} << t << \tau_{\sigma\pi}$, όπου $\tau_{\sigma\sigma}$ ($\tau_{\sigma\pi}$) είναι ο χρόνος χαλάρωσης σπιν-σπιν (σπιν-πλέγμα). Σε χρόνο $t \geq \tau_{\sigma\pi}$ η περίσσεια ενέργεια λόγω αναστροφής των πληθυσμών διοχετεύεται στους βαθμούς ελευθερίας του πλέγματος και η T παίρνει θετικές τιμές, γιατί δεν υπάρχει πια το άνω φράγμα NμB στην ενέργεια.

ΑΣΚΗΣΗ. Να υπολογισθεί η στατιστική θερμοχωρητικότητα $C_B \equiv T \partial_T S|_B$ και το χημικό δυναμικό (5.14) ιδανικού παραμαγνητικού κρυστάλλου στη μακροκατάσταση (E, B,N).



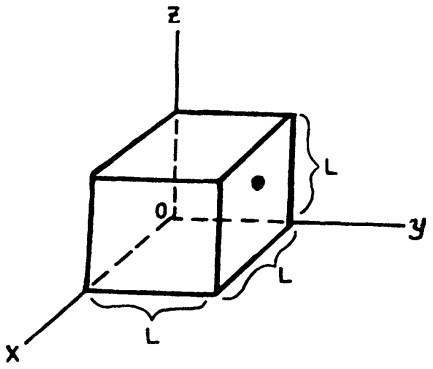
2. ΤΕΛΕΙΟ ΚΛΑΣΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

i. ΜΟΝΑΔΙΚΟ ΜΟΡΙΟ ΣΕ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟ ΚΥΒΟ

Το κβαντομηχανικό πρόβλημα του Σχ. 5.4 με συνοριακές συνθήκες Dirichlet (2.27΄) έχει λυθεί στην § 2. Β.1, εξ. (2.28). Θα αντιμετωπίσουμε τώρα το ίδιο πρόβλημα στατιστικομηχανικά. Θεωρούμε το μόριο απομονωμένο με ενέργεια στο διάστημα $(E_1, E_1 + \delta E_1)$, $0 < \delta E_1 << E_1$. Το στατιστικό βάρος στη "μακροκατάσταση" $(E_1, V, \delta E_1)$ είναι

$$\delta\Omega_D (E_1,V,\delta E_1) = \sum_{\vec{n}}{}' 1 \, (E_1 < \varepsilon_V n^2 < E_1 + \delta E_1) \qquad (5.22)$$

με $S_1 (E_1, V, \delta E_1) = k \ln \delta\Omega_D$.



Σχήμα 5.4. Μακροσκοπικός κύβος ακμής L μέσα στον οποίο κινείται μόριο μάζας m.

Στην προηγούμενη εξίσωση γίνεται απαρίθμηση εκείνων των μικροκαταστάσεων $\{ |\vec{n}> \}$ του μορίου που έχουν ιδιοτιμή $\varepsilon_V n^2$ στην ενεργειακή ζώνη

$$E_1 < \varepsilon_V n^2 < E_1 + \delta E_1 \ , \quad \varepsilon_V \equiv h^2 / 8mV^{2/3} \qquad (5.23)$$

Μια εναλλακτική έκφραση του δεσμευμένου αθροίσματος (5.22) είναι

$$\delta\Omega_D (E_1,V,\delta E_1) = \sum_{\vec{n}}{}' 1 \, (\varepsilon_V n^2 < E_1 + \delta E_1) - \sum_{\vec{n}}{}' 1 \, (\varepsilon_V n^2 < E_1)$$

Ο κύβος είναι μακροσκοπικός. Επομένως το ενεργειακό φάσμα ιδιοτιμών είναι σχεδόν συνεχές (κατά μήκος οποιουδήποτε πλεγματικού "άξονα" $n_{x,y,z}$), και κάθε άθροισμα μπορεί να προσεγγισθεί από αντίστοιχο ολοκλήρωμα :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\delta\Omega_D(E_1,V,\delta E_1) \approx \frac{1}{8}\left[\int_{(\varepsilon_V n^2<E_1+\delta E_1)} d^3p_n - \int_{(\varepsilon_V n^2<E_1)} d^3p_n\right]\left(\frac{L}{\hbar\pi}\right)^3 \qquad (5.23')$$

Ο συντελεστής 1/8 οφείλεται στις συνοριακές συνθήκες Dirichlet που περιορίζουν το φάσμα στο πρώτο ογδοημόριο του πλεγματικού χώρου των κβαντικών αριθμών (n_x,n_y,n_z). Επειδή ισχύει $\delta E_1 << E_1$, η διαφορά των ολοκληρωμάτων στην προηγούμενη έκφραση του $\delta\Omega_D$ μπορεί να απλουστευθεί ως εξής:

$$\delta\Omega_D \approx \frac{\delta E_1}{8}\frac{\partial}{\partial E_1}\left[\int_{(p_n^2<2mE_1)} d^3p_n\right]\left(\frac{2}{h}\right)^3 V \qquad (5.24)$$

Σημειώστε ότι η ανισότητα $(\varepsilon_V n^2<E_1)$ στην εξ. (5.23΄) ισοδυναμεί με την ανισότητα $(p_n^2<2mE_1)$, λόγω του ενεργειακού φάσματος (5.28). Το ολοκλήρωμα στην (5.24) είναι ο όγκος τρισδιάστατης σφαίρας ακτίνας $(2mE_1)^{1/2}$. Άρα ισχύει

$$\delta\Omega_D = \frac{3}{2}\frac{\delta E_1}{E_1}\frac{V}{h^3}\frac{4\pi}{3}(2mE_1)^{3/2} \equiv g(E_1)\,\delta E_1 \qquad (5.25)$$

Η εξ. (5.25) δίνει τον αριθμό των κβαντικών καταστάσεων του μορίου στην ενεργειακή ζώνη (5.23) με συνοριακές συνθήκες Dirichlet.

Μια χρησιμότερη μορφή συνοριακών συνθηκών είναι οι *περιοδικές* :

$$\{\psi(0,y,z) = \psi(L,y,z)\,,\ \psi(x,0,z) = \psi(x,L,z),\ \psi(x,y,0) = \psi(x,y,L)\} \qquad (5.26)$$

Λύσεις της εξίσωσης Schrödinger σ' αυτή την περίπτωση είναι τα επίπεδα κύματα

$$\psi_n(\vec{r}) \equiv <\vec{r}\,|\,\vec{k}_n> = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\vec{k}_n\cdot\vec{r}) \qquad (5.27)$$

Το φάσμα ιδιοτιμών είναι

$$E_{\vec{n}} = \frac{(\vec{p}_n)^2}{2m} = \frac{(\hbar\vec{k}_n)^2}{2m} = \varepsilon_L\,\vec{n}^2, \qquad \varepsilon_L \equiv h^2/2mL^2 \qquad (5.28)$$

όπου

$$\vec{k}_n = 2\pi L^{-1}(n_x, n_y, n_z)\,, \quad n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2,...$$

Το αντίστοιχο στατιστικό βάρος είναι (Άσκηση) :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\delta\Omega_{\pi}(E_1,V,\delta E_1) \approx \delta E_1 \frac{\partial}{\partial E_1} \left[\int_{(p_n^2<2mE_1)} d^3 p_n \right] \left(\frac{1}{h}\right)^3 V \qquad (5.29)$$

Σύγκριση των εκφράσεων (5.29,24) δίνει το αναμενόμενο αποτέλεσμα ότι το στατιστικό βάρος μορίου σε μακροσκοπικό κύβο είναι ανεξάρτητο από τις (περιοδικές ή Dirichlet) συνοριακές συνθήκες. Έχουμε δηλαδή

$$\delta\Omega_{D}(E_1,V,\delta E_1) = \delta\Omega_{\pi}(E_1,V,\delta E_1) \qquad (5.29')$$

Αν και το απλούστατο φυσικό σύστημα που μελετήθηκε είναι καταχρηστικά μακροσκοπικό, το προηγούμενο συμπέρασμα είναι ενδεικτικό της ανεξαρτησίας των αδρών χαρακτηριστικών μιας κατάστασης ΘΙ από τις λεπτομέρειες της δυναμικής, όπως διαπιστώθηκε άλλωστε και στην εξ. (4.13). Για μια γενικότερη θεώρηση του προβλήματος της επίδρασης των συνοριακών συνθηκών στην ενεργειακή κατανομή των κβαντικών καταστάσεων βλέπε Pathria (1972).

ii. ΠΛΗΘΟΣ ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Για N διακρίσιμα μόρια θα μπορούσαμε να ακολουθήσουμε τον ίδιο τρόπο υπολογισμού όπως στην προηγούμενη περίπτωση του μοναδικού μορίου, οπότε στην αντίστοιχη της εξ. (5.24), ή (5.29), θα έπρεπε να βρούμε τον όγκο 3N-διάστατης σφαίρας στο χώρο των ορμών. [Βλέπε π.χ. Plishke (1989)]. Παρουσιάζουμε όμως το γενικότερο τρόπο ενσωμάτωσης δεσμού σε συνάρτηση Dirac. Η μέθοδος βασίζεται στην αναπαράσταση (B.9) της δ(x)

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{ikx} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} ds\, e^{sx} \qquad (5.30)$$

Από τις εξ. (5.22,23΄,24,29) συμπεραίνουμε μια πολύ χρήσιμη σχέση για το μονοσωματιδιακό μακροσκοπικό φάσμα. Ανεξαρτήτως συνοριακών συνθηκών, έχουμε την προσέγγιση [βλέπε και Σχ. 2.5] :

$$\sum_{\vec{n}} \approx \frac{V}{h^3} \int d^3 p_n\,, \quad V = \text{μακροσκοπικό} \qquad (5.31)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο αριθμός των μικροκαταστάσεων N μορίων τέλειου κλασσικού αερίου (ΤΚΛΑ) στην ενεργειακή ζώνη

$$E < \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m} < E + \delta E, \qquad \delta E << E$$

γίνεται στο μακροσκοπικό όριο (5.31), λόγω των εξ. (2.2, 5.30, B.9),

$$\delta\Omega(E,V,N,\delta E) \approx \delta E \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int d^{3N}p \; \delta\left(E - \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m}\right)$$

$$= \delta E \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int \frac{d^{3N}p}{2\pi i} \int_{-j\infty}^{j\infty} ds \exp\left[s\left(E - \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m}\right)\right]$$

$$= \delta E \left(\frac{V}{h^3}\right)^N L^{-1}\{I_s^N\} \qquad (5.32)$$

Η βοηθητική συνάρτηση I_s είναι

$$I_s \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \; \exp(-s\,p^2/2m) = \left(\frac{2\pi m}{s}\right)^{3/2}$$

Αντικατάσταση της στην εξ. (5.32) δίνει

$$\delta\Omega(E,V,N,\delta E) \approx \delta E \left(\frac{V}{h^3}\right)^N (2\pi m)^{3N/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{-j\infty}^{j\infty} ds \; s^{-3N/2} \; e^{sE}$$

Το μιγαδικό ολοκλήρωμα υπολογίζεται με τη μέθοδο των ολοκληρωτικών υπολοίπων (4.34). Βρίσκουμε (Άσκηση)

$$\delta\Omega\,(E,V,N,\delta E) = \delta E \left(\frac{V}{h^3}\right)^N (2\pi m)^{3N/2} \frac{E^{3N/2-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \qquad (5.33)$$

Από την έκφραση (5.33) προκύπτει όλη η θερμοδυναμική του τέλειου κλασσικού αερίου μέσω του τύπου Boltzmann (5.9). Στην προσέγγιση (5.19) και για $|\ln(\delta E/E)| << N$ η εντροπία δεν εξαρτάται πλέον από το δE :

$$k \ln \delta\Omega \approx N k \ln \left[V\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk = S(E,\Omega,N) \qquad (5.34)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η στατιστική θερμοκρασία προκύπτει από την προηγούμενη εξίσωση και την πρώτη των εξ. (5.14):

$$T = \frac{2}{3}\frac{E}{Nk} \tag{5.35}$$

Άρα ισχύει για τη στατιστική θερμοχωρητικότητα ΤΚλΑ

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_V = \frac{3}{2}Nk \tag{5.36}$$

σε συμφωνία με το εμπειρικό αποτέλεσμα (3.54). Η στατιστική πίεση προκύπτει από τη δεύτερη των εξ. (5.14)

$$P = \frac{NkT}{V} \tag{5.36΄}$$

Η εξ. (5.36΄) είναι η γνωστή από την κλασσική θερμοδυναμική καταστατική εξίσωση ΤΚλΑ.

3. ΤΕΛΕΙΟ ΗΜΙΚΛΑΣΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ - ΠΑΡΑΔΟΞΟ GIBBS

Η έκφραση (5.34) για την εντροπία ΤΚλΑ δεν έχει την εκτατική ιδιότητα, λόγω του παράγοντα V στο όρισμα του λογαρίθμου, και επόμενο είναι να οδηγεί σε παράδοξες προβλέψεις. Πράγματι, ας υποθέσουμε ότι το σύστημα Σ_0 του Σχ. 5.2 είναι ένα απλό ομογενές ρευστό σε κατάσταση ΘΙ ($T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$, $\mu_1 = \mu_2$). Η εξ. (5.34) προβλέπει ότι, αν απομακρύνουμε το διάφραγμα Δ, θα αυξηθεί η εντροπία του Σ_0. Αυτό σημαίνει ότι η εντροπία του Σ_0 εξαρτάται και από την "ιστορία" (ύπαρξη ή όχι Δ) του συστήματος. Το παράδοξο αυτό επεσήμανε και διόρθωσε εμπειρικά ο Gibbs με την αντικατάσταση $V \rightarrow e \cdot V/N$ στην εξ. (5.34). Στην προσέγγιση (5.19) η αντικατάσταση αυτή ισοδυναμεί με την

$$\delta\Omega_{\Gamma\text{ΚλΑ}} \rightarrow \frac{\delta\Omega_{\Gamma\text{ΚλΑ}}}{N!} \equiv \delta\Omega_{\Gamma\text{ΚλΑ}} \tag{5.37}$$

Ένα αέριο με στατιστικό βάρος $\delta\Omega_{\Gamma\text{ΚλΑ}}$ στη μακροκατάσταση (E,V,N,δE) λέγεται τέλειο ημικλασικό αέριο (ΤΚλΑ). Η διορθωμένη εντροπία (5.34) γίνεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S_{\text{ΣΤΚ}\lambda\Lambda} = Nk \ln \left[e \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \qquad (5.38)$$

Η προηγούμενη έκφραση λέγεται *εξίσωση Sackur- Tetrode* και επαληθεύεται πειραματικά σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η παρουσία του παραγοντικού N! στην (5.37) εξηγείται μόνο κβαντομηχανικά [βλέπε §7.Α.1] και οφείλεται στην ταυτοτικότητα (μη διακρισιμότητα) των μορίων. Οι N! ανακατατάξεις των ορμών $\{\vec{p}_1, \vec{p}_2, ..., \vec{p}_N\}$ στο ολοκλήρωμα (5.32) αντιστοιχούν στην *ίδια* φυσική κατάσταση. Αυτός ο ανεξήγητος για την κλασσική φυσική κανόνας αρίθμησης μικροκαταστάσεων ιδανικού αερίου ονομάζεται *στατιστική Maxwell-Boltzmann (MB).*

4. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ EINSTEIN

i. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ – ΑΡΜΟΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Η Χαμιλτονια στερεού N ατόμων ίδιας μάζας m με στιγμιαίες καρτεσιανές θέσεις $\vec{x}_t \equiv (x_1, x_2, ..., x_{3N})_t^T$, που εκτελούν αλληλοεξαρτώμενες ταλαντώσεις γύρω από τις σταθερές πλεγματικές θέσεις ισορροπίας $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, ... \tilde{x}_{3N})^T \equiv \vec{x}_o$ με στιγμιαίες μετατοπίσεις $\vec{\xi}_t \equiv \vec{x}_t - \vec{x}_o$, είναι*

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} p^2_j(t) + U(x_1,...,x_{3N}), \quad p_j = m\dot{x}_j = m\dot{\xi}_j \qquad (5.39)$$

Αναπτύσσουμε τη δυναμική ενέργεια U σε σειρά Taylor γύρω από τις θέσεις ισορροπίας $\vec{x}_o$ [ο γραμμικός όρος μηδενίζεται γιατί η συνάρτηση $U(\vec{x}_t)$ έχει ελάχιστο στη θέση $\vec{x}_o$], και κρατάμε μόνο τον τετραγωνικό όρο του αναπτύγματος (Αρμονική Προσέγγιση)

$$H \approx H_{\Lambda\Pi} \equiv \frac{1}{2m} \vec{p}^T \vec{p} + U_o + \vec{\xi}^T \mathbf{A} \vec{\xi}, \qquad \vec{p} \equiv m\dot{\vec{\xi}} \qquad (5.40)$$

Ο πίνακας $\mathbf{A} = (a_{jk})$ με στοιχεία

---

* Ο άνω δείκτης ^{T} έχει εδώ τη σημασία του ανάστροφου πίνακα όπως στη § 4.Α.2 iv.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$a_{jk} \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_k}\right)_o = a_{kj} > 0 \qquad (5.41)$$

είναι θετικά ορισμένος γιατί ισχύει $\vec{\xi}^T \mathbb{A} \vec{\xi} > 0 \ \forall \vec{\xi}$, αφού η δυναμική ενέργεια έχει ελάχιστο στη θέση ισορροπίας .

Αφού ο $\mathbb{A}$ είναι συμμετρικός, υπάρχει ορθογώνιος πίνακας $\mathbb{B}$ που διαγωνιοποιεί τον $\mathbb{A}$ με ένα μετασχηματισμό ομοιότητας: $\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{B}$ = διαγώνιος πίνακας $3N \times 3N$. Εφόσον ο $\mathbb{A}$ είναι θετικά ορισμένος, και ισχύει $\mathbb{B}^{-1} = \mathbb{B}^T$ λόγω ορθογωνιότητας, τα διαγώνια στοιχεία του θα είναι θετικοί αριθμοί και τα εξισώνουμε με $m\omega_j^2/2$:

$$(\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{B})_{jk} = (\mathbb{B}^T\mathbb{A}\mathbb{B})_{jk} \equiv \delta_{jk}\ m\omega_j^2/2 \ , \quad j = 1,2,...,3N \qquad (5.42)$$

Τα $\{\omega_j\}$ είναι οι *χαρακτηριστικές συχνότητες* του κρυστάλλου και προσδιορίζονται από τις ιδιοτιμές (5.42) του πίνακα δομής $\mathbb{A}$ που ορίστηκε στην (5.41).

Ο πίνακας διαγωνιοποίησης $\mathbb{B}$ προσδιορίζει τις λεγόμενες *κανονικές συντεταγμένες* $\vec{q}_1$ μέσω του μετασχηματισμού

$$\vec{\xi}_1 = \mathbb{B}\,\vec{q}_1 \ \Rightarrow \ \vec{\xi}_1^T = \vec{q}_1^T\ \mathbb{B}^T \qquad (5.43)$$

Αντικατάσταση της εξ. (5.43) στη Χαμιλτόνια (5.40) δίνει, λόγω της εξ. (5.42)

$$H_{\Lambda\Pi} = \frac{m}{2}\ \dot{\vec{q}}^T\mathbb{B}^T\mathbb{B}\,\dot{\vec{q}} + U_o + \vec{q}^T\mathbb{B}^T\mathbb{A}\mathbb{B}\,\vec{q}$$

$$= U_o + \sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{1}{2m}\ p_j^2 + \frac{1}{2}\ m\omega_j^2\ q_j^2\right) \ , \quad p_j \equiv m\dot{q}_j \qquad (5.44)$$

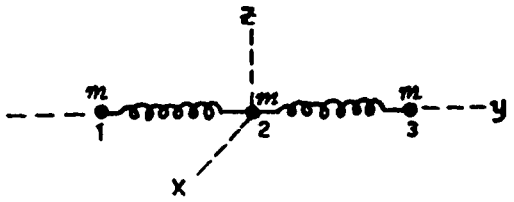
Βλέπουμε ότι οι πολύπλοκες αλληλοεξαρτώμενες ταλαντώσεις των N ατόμων αναλύονται στην αρμονική προσέγγιση (5.44) σε 3N *ανεξάρτητους κανονικούς τρόπους* ταλάντωσης, που εκδηλώνονται κλασσικά ως μικρού πλάτους συλλογικές παραμορφώσεις του πλέγματος, δηλαδή σαν *ελαστικά κύματα.*

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Για την ακρίβεια, οι βαθμοί ελευθερίας των N ατόμων ενός ακίνητου κρυστάλλου (και επομένως οι χαρακτηριστικές συχνότητες ω_j) είναι 3N-6. Ο λόγος είναι ότι έχουμε τρεις δεσμούς μη μετατόπισης του κρυστάλλου και τρεις δεσμούς μη περιστροφής του κέντρου μάζας του. Επειδή όμως συνήθως $N >> 1$, ισχύει προσεγγιστικά $3N - 6 \approx 3N$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

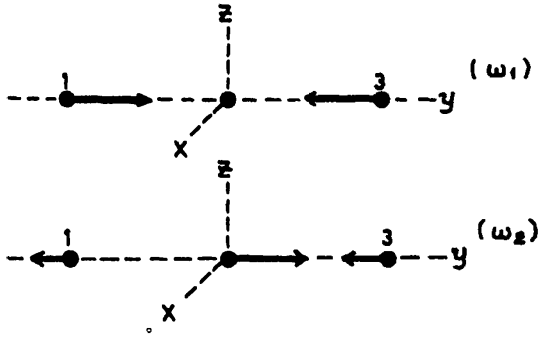
♦ **Παράδειγμα 1. Τρισδιάστατη κίνηση τριατομικού κρυστάλλου**

Έστω ένας τριατομικός "κρύσταλλος" με διάταξη ισορροπίας όπως στο Σχ. 5.5.

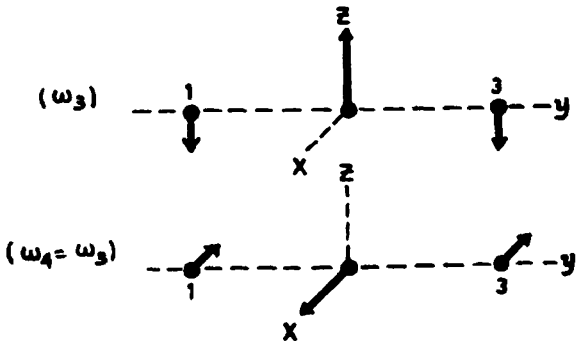


Σχήμα 5.5. Διάταξη ισορροπίας τριατομικού "κρυστάλλου". Κάθε άτομο έχει μάζα m. Τα ελατήρια συμβολίζουν τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων στην αρμονική προσέγγιση.

Σε κάθε χρονική στιγμή το κέντρο μάζας του συστήματος ηρεμεί στη θέση (0,0,0) και η ολική στροφορμή κατά τους άξονες x και z μηδενίζεται. Προφανώς δεν έχει νόημα περιστροφή περί τον άξονα y, αφού τα άτομα θεωρούνται σημειακά. Έχουμε λοιπόν $3\times3 - (3+2) = 4$ βαθμούς ελευθερίας. Οι τέσσερις τρόποι συλλογικής ταλάντωσης παρουσιάζονται στα δύο επόμενα Σχήματα 5.6,7. Βλέπε Landau (1960) για τον υπολογισμό των συχνοτήτων.



Σχήμα 5.6. Λιαμήκη ελαστικά "κύματα". Οι κυκλικές συχνότητες είναι $\omega_1 = (g/m)^{1/2}$ και $\omega_2 = (3g/m)^{1/2}$, όπου g είναι η σταθερά κάθε "ελατηρίου".



Σχήμα 5.7. Εγκάρσια ελαστικά "κύματα" κυκλικής συχνότητας $(2g'/m)^{1/2}$, όπου g' είναι η αρμονική σταθερά κάμψεως. ♦

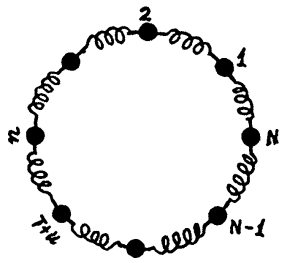
♦ **Παράδειγμα 2. Μονοδιάστατος πολυατομικός κρύσταλλος**

Θεωρούμε ένα μονοδιάστατο κρύσταλλο N ατόμων ίδιας μάζας m με περιοδικές συνοριακές συνθήκες (διάταξη δακτυλίου – Σχ. 5.8).

Η Χαμιλτόνια (5.40) του συστήματος είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{n=1}^{N} p_n^2 + \frac{1}{2}g\sum_{n=1}^{N}(\xi_{n+1} - \xi_n)^2, \qquad \xi_{N+1} = \xi_1 \tag{5.45}$$



Σχήμα 5.8. Διάταξη ηρεμίας N-ατομικού κρυσταλλικού δακτυλίου σταθεράς πλέγματος α. Κάθε ελατήριο έχει σταθερά g και συμβολίζει την αλληλεπίδραση γειτονικών ατόμων στην αρμονική προσέγγιση.

Το μέγεθος ξ_n είναι η στιγμιαία μετατόπιση του $n^{οστού}$ ατόμου από τη θέση ισορροπίας του κατά μήκος του κυκλικού δακτυλίου. Η εξίσωση κίνησης του $n^{οστού}$ ατόμου είναι

$$m\ddot{\xi}_n = -\frac{\partial}{\partial \xi_n}\left[\frac{1}{2}g\sum_{k=1}^{N}(\xi_{k+1} - \xi_k)^2\right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \xi_n}\left[\frac{1}{2}g(\xi_n - \xi_{n-1})^2 + \frac{1}{2}g(\xi_{n+1} - \xi_n)^2\right]$$

$$= -g(2\xi_n - \xi_{n+1} - \xi_{n-1}) \tag{5.46}$$

Η Χαμιλτόνια (5.45), και κατά συνέπεια η εξίσωση κίνησης (5.46), διαγωνιοποιείται με τον μετασχηματισμό Fourier

$$\xi_n = Re\,(\zeta_n), \qquad \zeta_n = \sum_k q_k\, e^{-ikan} \tag{5.47}$$

όπου $Re\,(\zeta_n)$ σημαίνει το πραγματικό μέρος του μιγαδικού αριθμού ζ_n. Λόγω των περιοδικών συνοριακών συνθηκών, $\xi_{N+1} = \xi_1$, θα ισχύει

$$k = \frac{2\pi}{N\alpha}\,n', \qquad n' = 1,2,\ldots,N \tag{5.48}$$

Αν η μιγαδική μεταβλητή ζ_n είναι λύση της γραμμικής διαφορικής εξίσωσης :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$m\ddot{\xi}_n = -g(2\xi_n - \xi_{n+1} - \xi_{n-1}) \tag{5.49}$$

τότε το πραγματικό της μέρος ξ_n θα είναι λύση της γραμμικής διαφορικής εξίσωσης (5.46). Αρκεί λοιπόν να λύσουμε την εξ. (5.49). Αντικατάσταση του αναπτύγματος (5.47) στην εξ. (5.49) δίνει την ταυτότητα

$$\sum_k e^{-ikan}\left[m\ddot{q}_k + 2gq_k - gq_k\, e^{-ika} - gq_k\, e^{ika}\right] \equiv 0\,,\ \forall\, n \tag{5.50}$$

Άρα πρέπει να ισχύει

$$m\ddot{q}_k + 2g\,(1 - \cos ka)q_k = 0 \tag{5.51}$$

Η διαφορική εξίσωση (5.51) έχει λύση αρμονικού ταλαντωτή

$$q_k(t) = A_k e^{i\omega_k t}\,, \tag{5.52}$$

όπου

$$\omega_k \equiv \sqrt{\frac{2g}{m}(1-\cos ka)} = 2\sqrt{\frac{g}{m}}\ \sin\left(\frac{1}{2}|ka|\right)$$

Αν όλοι οι συντελεστές A_k εκτός ενός είναι μηδέν, αντικατάσταση της λύσης (5.52) στο ανάπτυγμα (5.47) δίνει τη μερική λύση

$$\xi_n = Re\,\{A_k \exp[-i(kan - \omega_k t)]\}$$

Η λύση αυτή είναι μια συνημιτονοειδής διαμήκης ταλάντωση (ελαστικό κύμα) που διαδίδεται πάνω στον δακτύλιο του Σχήματος 5.8, με συχνότητα ω_k και κυματαριθμό k.

Βλέπουμε σε αυτό το απλό παράδειγμα πώς με έναν κανονικό μετασχηματισμό μπορεί να αναχθεί ένα πολύπλοκο πρόβλημα αλληλεπίδρασης N σωμάτων σε γραμμικά ανεξάρτητες κινήσεις *ημικυμάτων* [βλέπε π.χ Goldstein (1980), Mattuck (1976)], με "ανακανονικοποιημένη" συχνότητα ω_k

$$\omega \equiv \sqrt{\frac{g}{m}} \ \Rightarrow\ \omega_k = \left(2\sin\left|\frac{ka}{2}\right|\right)\omega$$


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Στο όριο συνεχούς μέσου

$$\{a \to 0\,, \qquad N \to \infty\,, \qquad aN = L : \text{πεπερασμένο}\} \tag{5.53}$$

ο δακτύλιος του Σχ. 5.8 γίνεται μονοδιάστατο ελαστικό μέσο (λάστιχο!) και η διάκριτη εξίσωση κίνησης (5.46) δίνει τη γνωστή εξίσωση διάδοσης κύματος :

$$\frac{1}{v^2}\,\frac{\partial^2\xi(x,t)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2\xi(x,t)}{\partial x^2}\,, \qquad v = \frac{\omega_k}{k} \tag{5.54}$$

Πράγματι, η εξ. (5.46) γράφεται ισοδύναμα

$$\frac{\partial^2\xi(x_n,t)}{\partial t^2} = \frac{ga^2}{m}\left\{\frac{1}{a}\left[\frac{\xi(x_{n+1}) - \xi(x_n)}{a} - \frac{\xi(x_n) - \xi(x_{n-1})}{a}\right]\right\}$$

Στο όριο (5.53) η προηγούμενη διαφορική εξίσωση γίνεται

$$\partial^2_t\,\xi(x,t) = [\lim ga^2/m)]\;\partial^2_x\,\xi(x,t) \tag{5.55}$$

Στο ίδιο όριο, και για δεδομένο n', το μέγεθος $ka = \frac{2\pi n'}{N}$ είναι πολύ μικρός αριθμός, οπότε ισχύει προσεγγιστικά

$$\omega_k \approx \sqrt{\frac{g}{m}}\;ka \leftrightarrow \frac{ga^2}{m} \approx \left(\frac{\omega_k}{k}\right)^2 \equiv v^2 \tag{5.56}$$

Αντικατάσταση του οριακού παράγοντα της (5.55) από το δεύτερο μέλος της ισοδυναμίας (5.56) δίνει τη διαφορική εξίσωση (5.54).♦

ii. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ – ΑΡΜΟΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Από την κλασσική Χαμιλτόνια (5.44) προκύπτει στην κβαντική μηχανική ο Χαμιλτόνιος τελεστής

$$\mathbf{H}_N = U_0 + \sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{1}{2m}\,\mathbf{p}_j^2 + \frac{1}{2}\,m\omega_j^2\,\mathbf{q}_j^2\right) \tag{5.57}$$

Ο τελεστής αυτός έχει ιδιοτιμές, κατά τα γνωστά από την κβαντομηχανική μελέτη αρμονικού ταλαντωτή [Βλέπε π.χ. Βαγιονάκη (1992)],

$$E(\{n_j\}) = U_0 + \sum_{j=1}^{3N}\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j \tag{5.58}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $n_j = 0,1,2,...$, είναι ο κβαντικός αριθμός διέγερσης του ταλαντωτή ιδιοσυχνότητας ω_j.

Για λόγους συνοχής του κρυστάλλου η ενέργεια της βασικής του στάθμης στην εξ. (5.58) πρέπει να είναι αρνητική

$$E_0 = [\, U_0 + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_j}{2} \,] < 0 \qquad (5.59)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Αντί να λέμε ότι ο κρύσταλλος ισοδυναμεί με 3N διακρίσιμους και ανεξάρτητους (στην αρμονική προσέγγιση) αρμονικούς ταλαντωτές, που ο καθένας έχει συχνότητα ω_j και αριθμό διέγερσης n_j, μπορούμε να θεωρήσουμε τον κρύσταλλο ως ιδανικό αέριο ταυτοτικών ημισωματιδίων (*φωνόνια*) που κατανέμονται στο ενεργειακό μονοσωματιδιακό φάσμα $\{\hbar\omega_j\,,\ j = 1 \div 3N\}$ με αριθμούς κατάληψης $\{n_j\}$. Τα "σωματίδια" αυτά είναι προφανώς μποζόνια αφού επιτρέπονται τιμές $n_j > 1$ (§2.B.5).

iii. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ – ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ EINSTEIN

Ο Einstein, που εφάρμοσε πρώτος την έννοια της ενεργειακής κβάντωσης στη θεωρία των στερεών το 1907, υπέθεσε απλουστευτικά ότι όλες οι ιδιοσυχνότητες ω_j είναι ίσες

$$\omega_1 = \omega_2 = \ldots\ldots = \omega_{3N} \equiv \omega \qquad (5.60)$$

Αντικατάσταση της προηγούμενης υπόθεσης στην ενεργειακή εξ. (5.58) δίνει

$$E = (U_0 + \frac{3N}{2}\ \hbar\omega) + \sum_{j=1}^{3N} n_j\ \hbar\omega$$

που γράφεται ισοδύναμα

$$\sum_{j=1}^{3N} n_j = \frac{E - (U_0 + 3N\ \hbar\omega/2)}{\hbar\omega} \equiv M \qquad (5.61)$$

Ο μη αρνητικός ακέραιος M είναι ο συνολικός αριθμός φωνονίων του μελετώμενου συστήματος Σ_N υπό σταθερή ενέργεια E. Ως μικροκαταστάσεις του συστήματος μπορούμε να θεωρήσουμε τις ιδιοκαταστάσεις $|\, n_1, n_2, \ldots, n_{3N} \rangle$ του Χαμιλτόνιου τελεστή (5.57) με την απλοποίηση (5.60).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

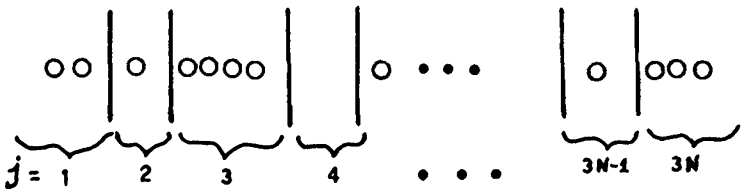
Το στατιστικό βάρος ενός κρυστάλλου Einstein στη μακροκατάσταση (E,ω,N) είναι*

$$\Omega(E,\omega,N) = [\#\ \text{μικροκαταστάσεων που επαληθεύουν την (5.61)}] \qquad (5.62)$$

Ο αριθμός (5.62) είναι οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να "μοιράσουμε" M ταυτοτικά φωνόνια σε 3N πλεγματικά διακρίσιμους ταλαντωτές. Το συνδυαστικό αυτό πρόβλημα λύνεται στο Σχ. 5.9 όπου οι κύκλοι συμβολίζουν τα φωνόνια. Έχουμε

$$\Omega(E,\omega,N) = \frac{(3N - 1 + M)!}{(3N - 1)!\ M!} \qquad (5.63)$$

γιατί με τόσους τρόπους μπορούμε να διατάξουμε (3N-1) όμοια διαφράγματα μαζί με M όμοιους κύκλους.



Σχήμα 5.9. Εύρεση του στατιστικού βάρους κρυστάλλου σταθερής ενέργειας.

Η εντροπία είναι $S = k \ln \Omega = k[\ln (3N - 1 + M)! - \ln (3N - 1)! - \ln M!]$. Χρησιμοποιούμε για τα παραγοντικά την προσέγγιση Stirling (5.19), οπότε $S \approx k [(3N - 1 + M) \ln (3N - 1 + M) - M \ln M - (3N - 1) \ln (3N - 1)]$. Η θερμοκρασία βρίσκεται από την εξ. (5.14)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_N = \frac{\partial S}{\partial M}\Big|_N \frac{\partial M}{\partial E}\Big|_N \qquad (5.64)$$

που ισοδυναμεί, λόγω της εξ. (5.61), με

---

* Η συχνότητα ω είναι μια φαινομενολογική παράμετρος που προσδιορίζεται από τη σύγκριση των θεωρητικών προβλέψεων, όπως η εξ. (5.67), με το πείραμα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{\hbar\omega} \ln\left(\frac{3N - 1 + M}{M}\right) \qquad (5.65)$$

Αντικατάσταση του M από την (5.61) στην (5.65) δίνει τη θερμοκρασία $T = T(E,\omega,N)$, την οποία λύνουμε ως προς την ενέργεια και βρίσκουμε (για $N >> 1$)

$$E(T,N,\omega) = (U_0 + \frac{3N\hbar\omega}{2}) + \frac{3N\hbar\omega}{e^x - 1}, \qquad x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} \qquad (5.66)$$

Η θερμοχωρητικότητα κρυστάλλου Einstein είναι ('Ασκηση) :

$$C_N = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_N = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (5.67)$$

και προφανώς είναι ανεξάρτητη από την ενέργεια της βασικής στάθμης του κρυστάλλου. Στο ίδιο αποτέλεσμα (5.67) κατέληξε και ο Einstein παρ' όλο που αγνόησε την ενέργεια μηδενός $\hbar\omega/2$ στο φάσμα ιδιοτιμών του απλού αρμονικού ταλαντωτή, αφού το 1907 δεν ήταν γνωστή η εξίσωση Schrödinger.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

6

ΘΕΡΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Α. ΚΑΤΑΝΟΜΗ BOLTZMANN

1. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

Θεωρείστε το σύστημα $\Sigma_o = \Sigma + \Sigma_2$ του Σχ. 6.1 σε κατάσταση ΘΙ. Η πιθανότητα να βρεθεί το Σ_o στη μικροκατάσταση $|r\, r_2\rangle$ είναι, λόγω της εξ. (5.2),

$$p_{rr_2} = \frac{1}{\Omega_o} \tag{6.1}$$

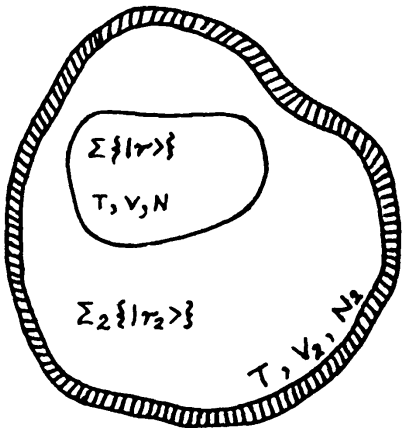
όπου Ω_o είναι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων του Σ_o. Η πιθανότητα να βρεθεί το Σ στη μικροκατάσταση $|r\rangle$ με ενέργεια ε_r, άσχετα από τη μικροκατάσταση $|r_2\rangle$ στην οποία μπορεί να βρίσκεται το Σ_2, είναι

$$p_r = \sum_{r_2=1}^{\Omega_2(E_o-\varepsilon_r)} p_{r\,r_2} = \frac{\Omega_2(E_o-\varepsilon_r)}{\Omega_o}$$

$$= \frac{1}{\Omega_o} \exp\left\{ \frac{1}{k} [S_2(E_o-\varepsilon_r)] \right\} \tag{6.2}$$

Εφαρμόσαμε τον τύπο του Boltzmann (5.9) για την εντροπία του περιβάλλοντος $\Sigma_2(E_2 = E_o - \varepsilon_r)$, γιατί ισχύει $E_o - \varepsilon_r$ = σταθ. για δεδομένη $|r\rangle$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 6.1. Σύνθετο απομονωμένο σύστημα $\Sigma_o = \Sigma\{|r>\} + \Sigma_2\{|r_2>\}$ σε κατάσταση Θ|. Σ_2 είναι το θερμικό περιβάλλον του Σ. Ισχύουν οι συνθήκες [(5.10 - 12) : $\Sigma_1 \to \Sigma$, $V_{1,2}$ = σταθ, $N_{1,2}$ = σταθ].

Θεωρούμε τώρα το Σ_2 ως *θερμικό περιβάλλον* (: λουτρό θερμότητας ή ρεζερβουάρ θερμοκρασίας T) για το υπό μελέτη θερμικό σύστημα Σ. Η θερμοχωρητικότητα του Σ_2 είναι τεράστια και έχουμε $|\varepsilon_r| << E_o$ για κάθε ιδιοτιμή ε_r του Σ που έχει σημαντική πιθανότητα εμφάνισης. Μπορούμε με αυτές τις προϋποθέσεις να αναπτύξουμε κατά Taylor την εντροπία

$$S_2(E_o - \varepsilon_r) = S_2(E_o) - \varepsilon_r \frac{\partial S_2}{\partial E}\Big|_o + \frac{1}{2}\,\varepsilon_r^2 \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2}\Big|_o + \ldots$$

και να κρατήσουμε μόνο τον γραμμικό όρο, γιατί οι υπόλοιποι είναι ανάλογοι μεταβολών της θερμοκρασίας, που θεωρείται σταθερή. Αντικατάσταση του αναπτύγματος αυτού στην εξ. (6.2) και χρήση του ορισμού της στατιστικής θερμοκρασίας (5.14) δίνει την περίφημη *κατανομή Boltzmann* για απλό θερμικό ρευστό

$$p_r(T,V,N) = \frac{\exp[-\varepsilon_r(V)/kT]}{Z(T,V,N)} \qquad (6.3)$$

Λόγω της συνθήκης κανονικοποίησης (4.22), πρέπει να έχουμε

$$Z(T,V,N) = \sum_r \exp[-\beta\,\varepsilon_r(V)]\,, \qquad \beta \equiv 1/kT \qquad (6.4)$$

για τη *συνάρτηση επιμερισμού*. Η ίδια έκφραση ισχύει για μαγνητικό θερμικό σύστημα, μόνο που αλλάζει η μακροκατάσταση και η εξάρτηση από αυτή της ιδιοτιμής ε_r. Η έκφραση (6.3) λέγεται και *κανονική κατανομή*.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για μακροσκοπικό σύστημα, το φάσμα ιδιοτιμών ενέργειας $\{\varepsilon_r, \Omega(\varepsilon_r)$: εκφυλισμός της στάθμης $\varepsilon_r\}$ είναι σχεδόν συνεχές, και το άθροισμα στον ορισμό (6.4) :

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = \sum_{\varepsilon_r} \Omega(\varepsilon_r)\ e^{-\beta\varepsilon_r} \qquad (6.4')$$

προσεγγίζεται από το ολοκλήρωμα

$$Z(T,V,N) \approx \int_0^\infty d\varepsilon_r\ g(\varepsilon_r)\ e^{-\beta\varepsilon_r} \qquad (6.5)$$

Το μέγεθος $g(\varepsilon_r) = d\,\Omega(\varepsilon_r)/d\varepsilon_r$ είναι η πυκνότητα μικροκαταστάσεων στην περιοχή της ιδιοτιμής ε_r. Η στατιστική μέση τιμή (5.3) ενός μεγέθους f του Σ (Σχ.6.1) γίνεται στο μακροσκοπικό όριο

$$\bar{f} = \frac{\Sigma_r f_r e^{-\beta\varepsilon_r}}{Z} \approx \left[\int_0^\infty d\varepsilon_r\, g(\varepsilon_r)\, e^{-\beta\varepsilon_r}\right]^{-1} \int_0^\infty d\varepsilon_r\, f(\varepsilon_r)\, g(\varepsilon_r)\, e^{-\beta\varepsilon_r} \qquad (6.6)$$

Αν θεωρήσουμε το β ως μιγαδική μεταβλητή, από την έκφραση (6.5) προκύπτει ότι η συνάρτηση επιμερισμού είναι ο μετασχηματισμός Laplace (B.8) της πυκνότητας $g(\varepsilon_r)$. Μπορούμε λοιπόν να αντιστρέψουμε την εξ. (6.5) και να βρούμε την $g(\varepsilon)$, αν ξέρουμε τη συνάρτηση επιμερισμού [βλέπε εξ. (B.9)]

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, Z(\beta)\, e^{\beta\varepsilon}\ , \qquad \beta' > 0 \qquad (6.7)$$

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι η συνάρτηση επιμερισμού ενός θερμικού συστήματος Σ_{12} που αποτελείται από δύο στατιστικά ανεξάρτητα υποσυστήματα Σ_1, Σ_2 (ίδιας θερμοκρασίας) είναι $Z_{12} = Z_1\, Z_2$.

Όπως το απομονωμένο, έτσι και το θερμικό σύστημα μπορούμε να το χαρακτηρίσουμε από μια αντιπροσωπευτική *κανονική συλλογή*, τα μέλη της οποίας κατανέμονται στις μικροκαταστάσεις του θερμικού συστήματος σε ποσοστά ν_r/N που τείνουν στην κανονική κατανομή (6.3) στο όριο $N \to \infty$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΕΞΙΣΩΣΗ MASTER ΓΙΑ ΘΕΡΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Έστω ότι το λουτρό $\Sigma_2 = \Sigma_2(T)$ στο Σχ. 6.1. βρίσκεται ως προς τον εαυτό του σε κατάσταση ΘΙ, ενώ το $\Sigma = \Sigma(t)$ εξελίσσεται ακόμη χρονικά προς τη ΘΙ σε θερμική επαφή με το $\Sigma_2(T)$. Ζητάμε την εξίσωση Master του θερμικού συστήματος $\Sigma(t)$.

Η εξ. (5.12) δίνει σ' αυτή την περίπτωση $p_{r r_2}(t) = p_r(t)\, p_{r_2}(\infty)$, από την οποία προκύπτει

$$p_r(t) = \sum_{r_2} p_{r r_2}(t) \tag{6.8}$$

Το μέγεθος

$$p_{r_2}(\infty) = c \cdot \exp(-\beta E_{r_2}) \equiv p_{r_2}, \qquad c = \text{σταθερά} \tag{6.9}$$

είναι η πιθανότητα Boltzmann για το λουτρό. Η εξίσωση Master για το απομονωμένο σύστημα $\Sigma_o = \Sigma(t) + \Sigma_2(T)$ του Σχ. 6.1 είναι

$$\dot{p}_{r r_2}(t) = \sum_{s,s_2} (W_{r r_2, s s_2}\, p_{s s_2} - W_{s s_2, r r_2}\, p_{r r_2}),$$

$$W_{r r_2, s s_2} = W_{s s_2, r r_2} \tag{6.10}$$

Αθροίζουμε τους βαθμούς ελευθερίας του λουτρού στην (6.10) και βρίσκουμε λόγω της (6.8) τη ζητούμενη εξίσωση Master για το θερμικό σύστημα

$$\dot{p}_r(t) = \sum_s (W_{rs}\, p_s - W_{sr}\, p_r) \tag{6.11}$$

Έχουμε*

$$W_{rs} \equiv \sum_{s_2, r_2} W_{r r_2, s s_2}\, p_{s_2} \neq W_{sr} \equiv \sum_{s_2, r_2} W_{s s_2, r r_2}\, p_{r_2} \tag{6.12}$$

Θα βρούμε τώρα τον λόγο W_{rs} / W_{sr} στην εξ. (6.11). Η συνθήκη λεπτοισορροπίας (5.6) για το $\Sigma_o(t \to \infty)$ δίνει

---

* Προσοχή να μη γίνεται σύγχυση του W_{kn}, π.χ. στην (5.6), και του W_{rs} σε θερμικό σύστημα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$W_{\pi_2,s_2}\, p_s(\infty)\, p_{s_2} = W_{s_2,\pi_2}\, p_r(\infty)\, p_{r_2} \tag{6.13}$$

που καταλήγει [λόγω των εξ. (6.10,9)] στην εξίσωση

$$\frac{p_r(\infty)}{p_s(\infty)} = \frac{p_{s_2}}{p_{r_2}} = \exp[-\beta(E_{s_2} - E_{r_2})] \tag{6.14}$$

Διατήρηση της ενέργειας δίνει $\varepsilon_s + E_{s_2} = \varepsilon_r + E_{r_2} \leftrightarrow E_{s_2} - E_{r_2} = \varepsilon_r - \varepsilon_s$, οπότε από την εξ. (6.14) προκύπτει το αναμενόμενο [λόγω (6.3)] αποτέλεσμα

$$\frac{p_r(\infty)}{p_s(\infty)} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{e^{-\beta\varepsilon_s}} \tag{6.15}$$

Αθροίζουμε στη συνθήκη (6.13) τους βαθμούς ελευθερίας του λουτρού και παίρνουμε [λόγω του ορισμού (6.12)] τη *συνθήκη λεπτο-ισορροπίας για το θερμικό σύστημα* $\Sigma(t\to\infty)$

$$W_{rs}\, p_s(\infty) = W_{sr}\, p_r(\infty) \tag{6.16}$$

Από την εξ. (6.16) βρίσκουμε τον λόγο των πιθανοτήτων μετάπτωσης στη θερμική εξίσωση Master (6.11)

$$\frac{W_{rs}}{W_{sr}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{e^{-\beta\varepsilon_s}} \tag{6.17}$$

Β. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Από τον γενικό ορισμό της στατιστικής εντροπίας (5.7), έχουμε για το θερμικό σύστημα στην κατάσταση ΘΙ, λόγω των εξ. (6.3,6)

$$S = -k \sum_r p_r \ln p_r = k \sum_r p_r\, (\beta\varepsilon_r + \ln Z) = k\beta \bar{E} + k \ln Z \tag{6.18}$$

Σύγκριση με την εμπειρική σχέση (3.87) οδηγεί στον ορισμό της *στατιστικής* ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για απλό ρευστό

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$- kT \ln Z(T,V,N) = \bar{E} - TS \equiv F(T,V,N) \tag{6.19}$$

Η σχέση αυτή αποτελεί τον σύνδεσμο στατιστικής - κλασσικής θερμοδυναμικής για το θερμικό σύστημα $\Sigma(T,V,N)$. Για απλό μαγνητικό σύστημα $\Sigma(T,B,N)$ ορίζουμε

$$- kT \ln Z(T,B,N) \equiv G(T,B,N) \tag{6.19'}$$

όπου G είναι η *στατιστική* ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Παρατηρούμε ότι αν ε_0 είναι η ενέργεια της βασικής στάθμης του συστήματος, δηλαδή $\varepsilon_0 = \mathrm{Min}_r\{\varepsilon_r\}$ με $\Omega(\varepsilon_0)=1$, τότε ισχύει λόγω των εξ. (6.3,4)

$$p_0(T) = [1 + \sum_r{}' e^{-\beta(\varepsilon_r - \varepsilon_0)}]^{-1} \tag{6.20}$$

Το $\Sigma_r{}'$ σημαίνει άθροιση ως προς τις διεγερμένες καταστάσεις του συστήματος. Παίρνουμε το όριο $T \to 0$ στην (6.20) και βρίσκουμε (αφού $\varepsilon_r > \varepsilon_0$, $\forall\, r \neq 0$)

$$\lim p_0(T) = 1\,, \qquad T \to 0 \tag{6.21}$$

Από την προηγούμενη σχέση προκύπτει η συνεπαγωγή:

$$(\sum_r p_r = 1) \Rightarrow [p_r(T=0) = 0\,,\ \forall\, r \neq 0]$$

οπότε ισχύει

$$S(T) \equiv - k \sum_r p_r \ln p_r \to 0\,, \qquad T \to 0 \tag{6.22}$$

Το όριο (6.22) δίνει την ερμηνεία του Γ΄ θερμοδυναμικού νόμου στα πλαίσια της κβαντικής στατιστικής μηχανικής.

Σύγκριση του διαφορικού $d\bar{E}$ της μέσης ενέργειας $\bar{E} = \Sigma_r\, \varepsilon_r\, p_r$ με το διαφορικό dS της εξ. (6.18) οδηγεί στην αναμενόμενη από τη θερμοδυναμική [εξ. (3.79): $dN = 0$] διαφορική σχέση

$$TdS = d\bar{E} + \bar{P}\, dV \tag{6.23}$$

Το μέγεθος



$$\bar{P} \equiv \sum_r p_r \left(- \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V} \right) \tag{6.24}$$

είναι η μέση τιμή της στατιστικής πίεσης στο θερμικό ρευστό. Για να αποφύγουμε ενδοκαταστατικές μεταπτώσεις [όπως π.χ. η $(2,1,1)_L \rightarrow (1,1,1)_{2L}$ στο Σχ. 2.4], η εξωτερική διαταραχή μεταβολής του όγκου θεωρείται ότι γίνεται πάρα πολύ αργά (: ημιστατικά). Βλέπε π.χ. Wannier (1966) για μια συζήτηση των προϋποθέσεων ισχύος της εξ. (6.23), που αποτελεί τη στατιστική διατύπωση του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου για απειροστές ημιστατικές μεταβολές $(T,V) \rightarrow (T + dT, V + dV)$. Από την κανονική κατανομή (6.3) έχουμε ακόμη

$$\bar{E} = \sum_r \varepsilon_r p_r = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_V \tag{6.25}$$

Από τις εξ. (6.18,24,25) προκύπτουν οι [αντίστοιχες των εμπειρικών εξ. (3.89)] στατιστικές σχέσεις για απλό ρευστό

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V \quad , \qquad \bar{P} = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T \tag{6.26}$$

Γ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. ΙΔΑΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΗΣ

Η Χαμιλτόνια ενός ιδανικού συστήματος N διακρίσιμων (λόγω πλεγματικών θέσεων) μαγνητικών ροπών, $\vec{\mu}_j$, $j = 1 \div N$, σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ είναι

$$H_N = - \sum_{j=1}^{N} \vec{\mu}_j \cdot \vec{B} \tag{6.27}$$

Αν $\vec{S}_j$ είναι ο τελεστής σπιν κάθε ατόμου μαγνητικής ροπής $\vec{\mu}_j$, έχουμε

$$\vec{\mu}_j = \hbar^{-1} \mu \vec{S}_j \tag{6.28}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου

$$\mu \equiv (\text{παράγοντας Lande}) \times (\text{μαγνητόνη Bohr}) \tag{6.29}$$

'Οπως είναι γνωστό από την εισαγωγική κβαντική μηχανική [βλέπε και §2.B.1 iii], το πρόβλημα ιδιοτιμών του τελεστή $\vec{S}_j \cdot \vec{B}$ έχει λύση

$$\vec{S}_j \cdot \vec{B} \; |m_j\rangle = m_j \hbar B \, |m_j\rangle , \qquad m_j = -s, -s+1, \ldots s-1, s \tag{6.30}$$

Το μέγεθος m_j είναι ο γνωστός μαγνητικός κβαντικός αριθμός του σπιν πλεγματικής θέσης j. Οι μικροκαταστάσεις του συστήματος είναι

$$\{ |m_1, m_2, \ldots, m_N\rangle , \; m_j = -s, -s+1, \ldots s , \; j = 1,2, \ldots, N \} \tag{6.31}$$

Επομένως η συνάρτηση επιμερισμού (6.4) γίνεται, λόγω των εξ. (6.27-31)

$$Z = \sum_{m_1=-s}^{s} \sum_{m_2=-s}^{s} \ldots \sum_{m_N=-s}^{s} \exp\left(x \sum_{j=1}^{N} m_j\right) \tag{6.32}$$

όπου

$$x \equiv \mu B/kT \tag{6.33}$$

Στην ειδική περίπτωση σπιν - 1/2 η εξ. (6.32), όπου π.χ. $\mu_{Ag} = 2\mu_B$, δίνει :

$$Z(s=\tfrac{1}{2}) = \prod_{j=1}^{N} \left[\sum_{m_j=-1/2}^{1/2} \exp(x\, m_j) \right]$$

$$= \prod_{j=1}^{N} [2 \cosh(x/2)] = Z_1{}^N (s=1/2) = 2^N \cosh^N (x/2) \tag{6.34}$$

Στη γενική περίπτωση έχουμε

$$Z = \prod_{j=1}^{N} \left[\sum_{m_j=-s}^{s} \exp(x\, m_j) \right] = Z_1{}^N , \quad Z_1 = \frac{\sinh[x(s+1/2)]}{\sinh(x/2)} \tag{6.35}$$

Έγινε εδώ χρήση του γνωστού τύπου πεπερασμένης γεωμετρικής προόδου,

$$\sum_{m=-s}^{s} e^{xm} = \frac{e^{xs} e^{x} - e^{-xs}}{e^{x} - 1}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η θερμοδυναμική του συστήματος προκύπτει από τις εξ. (6.19΄, 35) :

$$G(T,B,N) = - NkT \ln \{ \frac{\sinh [x(s + 1/2)]}{\sinh (x/2)} \} \qquad (6.35')$$

Η μέση ολική μαγνήτιση κατά μήκος του $\vec{B}$ είναι, λόγω των εξ. [(6.32, 33)]

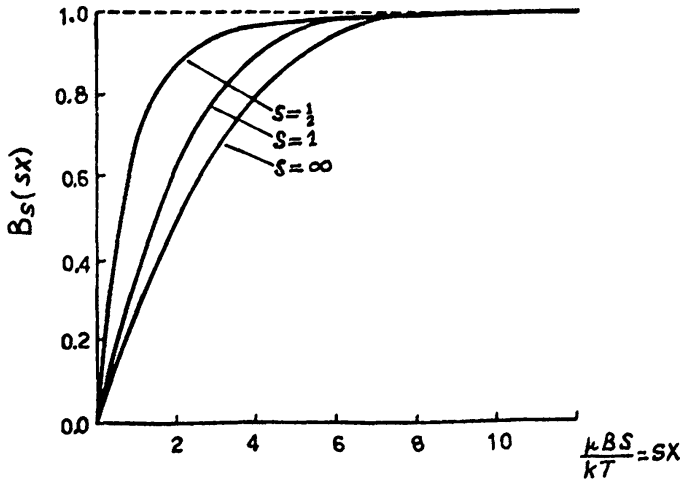
$$\bar{M}(T,B,N) \equiv <(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \ldots + \vec{\mu}_N) \cdot \frac{\vec{B}}{B}>$$

$$= kT \frac{\partial \ln Z}{\partial B}|_T = - \frac{\partial G}{\partial B}|_T = M_0 B_s(sx) \qquad (6.36)$$

Η παράμετος M_0 που ορίζεται ως : $M_0 \equiv \bar{M} (T = 0, N) = Ns\mu$ είναι η μέγιστη ολική μαγνήτιση, και

$$B_s(y) \equiv \frac{2s+1}{2s} \coth (\frac{2s+1}{2s} y) - \frac{1}{2s} \coth (\frac{1}{2s} y) \qquad (6.37)$$

είναι η *συνάρτηση Brillouin.* Η $B_s(sx)$ απεικονίζεται στο Σχ. 6.2 για διάφορες τιμές σπιν.



Σχήμα 6.2. Γραφική παράσταση της συνάρτησης (6.37) για τρεις τιμές της παραμέτρου *s*.

Όταν $s = 1/2$, έχουμε

$$B_{1/2} (x/2) = 2 \coth(x) - \coth(x/2) =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= \frac{\coth^2(x/2)+1}{\coth(x/2)} - \coth(x/2) = \tanh(x/2) \qquad (6.38)$$

Το όριο της γενικής έκφρασης (6.37)

$$\lim_{s\to\infty} B_s(y) = \coth y - 1/y \qquad (6.39)$$

λέγεται *συνάρτηση Langevin*. Η συνάρτηση αυτή περιγράφει το *κλασσικό όριο* του κβαντικού μοντέλου που μελετάμε, γιατί στο όριο $s\to\infty$ υπάρχουν άπειρες "δυνατότητες" [= τιμές m_j στην εξ. (6.30)] προσανατολισμού κάθε μαγνητικής ροπής $\vec{\mu}_j$ στον χώρο.

2. ΤΕΛΕΙΟ ΚΛΑΣΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

i. ΜΟΝΑΔΙΚΟ ΜΟΡΙΟ

Θεωρείστε το Σχ. 5.4 με περιοδικές συνοριακές συνθήκες (5.26). Οι καταστάσεις του μορίου χαρακτηρίζονται από τους ακέραιους κβαντικούς αριθμούς (n_x, n_y, n_z) και οι ιδιοτιμές ενέργειας από την (5.28). Άρα η συνάρτηση επιμερισμού (6.4) γίνεται λόγω μακροσκοπικότητας του όγκου V

$$Z_1 = \sum_{-\infty}^{\infty}{}_{n_x} \sum_{-\infty}^{\infty}{}_{n_y} \sum_{-\infty}^{\infty}{}_{n_z} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} dn_x \int_{-\infty}^{\infty} dn_y \int_{-\infty}^{\infty} dn_z \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$$

$$= \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\beta p^2 / 2m\right) \right]^3 = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2}, \quad kT >> \varepsilon_L \qquad (6.40)$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήγαμε αν χρησιμοποιούσαμε συνοριακές συνθήκες Dirichlet, (2.27΄) με πυκνότητα καταστάσεων (5.25). Αν το σπιν του

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ατόμου είναι s, η έκφραση (6.40) πολλαπλασιάζεται επί τον εκφυλισμό σπιν $g_s = (2s + 1)$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Με αντιστροφή Laplace της συνάρτησης επιμερισμού $Z_1(\beta)$ να επαληθευτεί η έκφραση (5.25) για την ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων $g(E)$.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί ότι ισχύει $<\vec{p}^2/2m> = 3kT/2$.

ii. ΠΛΗΘΟΣ ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Η ιδανικότητα του συστήματος και η διακρισιμότητα των συστατικών του οδηγούν, όπως στον ιδανικό παραμαγνήτη [βλέπε εξ. (6.35)], στην έκφραση

$$Z_N(T,V) = Z_1^N(T,V) \tag{6.41}$$

όπου το Z_1 δίνεται στην εξ. (6.40).

iii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL - BOLTZMANN

Έχουμε τώρα την περίπτωση τέλειου ημικλασσικού αερίου. Η εμπειρική διόρθωση Gibbs (5.37) οδηγεί, λόγω της εξ. (6.4΄), στην έκφραση

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N(T,V) \tag{6.42}$$

όπου το Z_1 υπολογίστηκε στην εξ. (6.40).

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz είναι, λόγω των εξ. (6.42, 5.19)

$$F(T,V,N) = - kT \ln Z_N \approx NkT [\ln (N/ Z_1) - 1] \tag{6.43}$$

Διαπιστώνουμε ότι η $F(T,V,N)$ είναι εκτατικό μέγεθος, όπως περιμένουμε για ένα κανονικό θερμοδυναμικό σύστημα. Η εκτατικότητα δεν θα ίσχυε χωρίς την εμπειρική διόρθωση Gibbs (5.37). Όπως θα διαπιστώσουμε στην §7.A.1, ο παράγοντας 1/N! στην εξ. (6.42) προκύπτει φυσιολογικά από την κβαντική στατιστική ιδανικού αερίου στο κλασσικό όριο (στατιστική MB).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το *κριτήριο κλασσικότητας* είναι :

("κβαντικός χώρος"/ άτομο) << (μέσος διαθέσιμος χώρος/ άτομο) (6.44)

Ο "κβαντικός χώρος" ανά άτομο είναι περίπου ο όγκος εντοπισμού του κυματοπακέτου που περιγράφει κβαντομηχανικά κάθε άτομο, δηλαδή περίπου

$$\lambda^3_{DB}(T) = \left(\frac{h}{\sqrt{<p^2>}}\right)^3 \qquad (6.45)$$

όπου $\lambda^3_{DB}(T)$ είναι το θερμικό μήκος κύματος de Broglie. Ο μέσος διαθέσιμος χώρος ανά άτομο είναι (V/N), και από την προηγούμενη Άσκηση 2 προκύπτει

$$\lambda_{DB}(T) = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \qquad (6.45')$$

Επομένως το κριτήριο (6.44) ισοδυναμεί με τη συνθήκη

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} >> \frac{N}{V} \qquad (6.46)$$

Όπως και διαισθητικά περιμένουμε, η κλασσική περιοχή χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες ή / και χαμηλές πυκνότητες. Σε κανονικές συνθήκες ατμόσφαιρας δωματίου η συνθήκη κλασσικότητας ικανοποιείται για κάθε αέριο. Η συνθήκη (6.46) παραβιάζεται για αέριο He π.χ. σε θερμοκρασίες $T \leq 10\,^oK$, ή για τα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό μετάλλου για κάθε θερμοκρασία που υπάρχει πλέγμα, οπότε η κβαντική στατιστική αναλαμβάνει πρωτεύοντα ρόλο.

Η στατιστική εντροπία του αερίου MB, όπως προκύπτει από την πρώτη των εξ. (6.26) και από την εξ. (6.43), είναι η ίδια η έκφραση Sackur-Tetrode (5.38) που βρέθηκε στη μικροκανονική κατανομή. Αυτό σημβαίνει κατά κανόνα στη στατιστική φυσική μακρυά από κρίσιμες περιοχές: κάθε μακροσκοπικό στατιστικό μέγεθος έχει την ίδια μέση τιμή ανεξάρτητα από την κατανομή (μικροκανονική, κανονική κ.λ.π.) που το υπολογίζουμε.

ΑΣΚΗΣΗ. **Θεωρείστε γνωστή τη συνάρτηση επιμερισμού Z_N αερίου MB. Να υπολογισθεί το αντίστοιχο στατιστικό βάρος Ω_N και να επαληθευτεί η εμπειρική διόρθωση (5.37).**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. ΘΕΡΜΙΚΟ ΦΩΣ

"Θερμικό φως" σημαίνει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε θερμοδυναμική ισορροπία μέσα σε μακροσκοπικό υλικό περίβλημα όγκου V και θερμοκρασίας T.

i. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Η κλασσική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού βασίζεται στις γραμμικές διαφορικές εξισώσεις Maxwell. Παρουσία πυκνότητας φορτίου $\rho(\vec{x},t)$ και ρεύματος $\vec{j}(\vec{x},t)$ το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο επαληθεύουν (στο σύστημα μονάδων Lorentz-Heaviside) τις εξισώσεις

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{E}=\rho\ , \qquad \vec{\nabla}\times\vec{B}=\frac{1}{c}\vec{j}+\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \tag{6.47}$$

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{B}=0\ , \qquad \vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \tag{6.48}$$

Από τις (6.48) προκύπτει η ύπαρξη του βαθμωτού, $\phi(\vec{x},t)$, και του ανυσματικού, $\vec{A}(\vec{x},t)$ δυναμικού μέσω των εξισώσεων ορισμού [βλέπε π.χ. Ταμβάκη (1989), Βέργαδου (1992)]

$$\vec{B}\equiv\vec{\nabla}\times\vec{A}\ , \qquad \vec{E}\equiv-\vec{\nabla}\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \tag{6.49}$$

Οι εξισώσεις (6.49) δεν προσδιορίζουν τα δυναμικά μονοσήμαντα. Για οποιαδήποτε βαθμωτή συνάρτηση $f(\vec{x},t)$ ο μετασχηματισμός

$$\phi\to\phi'=\phi+\partial_t f/c\ , \qquad \vec{A}\to\vec{A}'=\vec{A}-\vec{\nabla}f \tag{6.50}$$

αφήνει τα πεδία $\vec{B}$ και $\vec{E}$ αναλλοίωτα. Ο μετασχηματισμός (6.50) λέγεται *μετασχηματισμός βαθμίδας*. Οι παρατηρήσιμες προβλέψεις της θεωρίας αυτής πρέπει να είναι αναλλοίωτες ως προς τους μετασχηματισμούς (6.50). Το ζεύγος εξισώσεων (6.48) επαληθεύεται ταυτοτικά λόγω των ορισμών (6.49), ενώ το πρώτο ζεύγος (6.47) γίνεται

$$\Box\phi-c^{-1}\partial_t\left(c^{-1}\partial_t\phi+\nabla\cdot A\right)=\rho,$$


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Box \vec{A} + \vec{\nabla}\left(c^{-1}\,\partial_t\,\phi + \vec{\nabla}\cdot\vec{A}\right) = c^{-1}\vec{j} \qquad (6.51)$$

όπου ο τελεστής d' Alembert $\Box$ ορίζεται

$$\Box \equiv c^{-2}\,\partial_t^{\,2} - \nabla^2 \qquad (6.52)$$

Στην περίπτωση του θερμικού φωτός δεν είναι απαραίτητο να υπάρχουν φορτία και ρεύματα μέσα στον όγκο V. Θεωρούμε λοιπόν $\rho = 0$, $\vec{j} = \vec{0}$ και διαλέγουμε τη *βαθμίδα Coulomb*

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0 \qquad (6.53)$$

Από την πρώτη των εξ. (6.51) προκύπτει τότε $\nabla^2\phi = 0$, με μοναδική λύση μηδενιζόμενη στο άπειρο την $\phi \equiv 0$. Η δεύτερη των εξ. (6.51) δίνει

$$\left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right]\vec{A}\,(\vec{x},t) = \vec{0} \qquad (6.54)$$

και οι εξ. (6.49) γίνονται

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}, \qquad \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \qquad (6.55)$$

Η ενέργεια αυτού του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου είναι

$$H = \frac{1}{2}\int d^3x\,(\vec{E}^2 + \vec{B}^2) \qquad (6.56)$$

Θεωρούμε κυβικό περίβλημα ακμής L, όπως στο Σχ. 5.4, και επιβάλλουμε για το δυναμικό $\vec{A}\,(\vec{x},t)$ περιοδικές συνοριακές συνθήκες, όπως στην εξ. (5.26). Η μέθοδος διαχωρισμού των μεταβλητών στη διαφορική εξίσωση κύματος (6.54) δίνει τις μονοχρωματικές λύσεις

$$\vec{A}_{ks}\,(\vec{x},t) = \hat{\varepsilon}_{ks}\;q_{ks}(t)\;\cos\vec{k}\cdot\vec{x}\,, \qquad \ddot{q}_{ks}(t) + (ck)^2\,q_{ks}(t) = 0 \qquad (6.57)$$

με διάκριτες τιμές κυματανυσμάτων

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)\,, \qquad n_{x,y,z} = 0, \pm1, \pm2, \ldots \qquad (6.58)$$

Η βαθμίδα Coulomb (6.53) δίνει τη *συνθήκη εγκαρσιότητας* του $\vec{A}$,

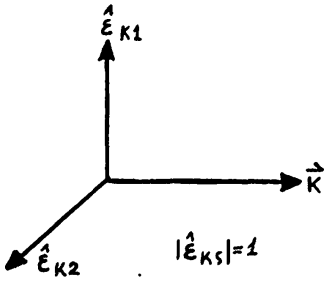


$$\hat{\varepsilon}_{ks} \cdot \vec{k} = 0 , \qquad s = 1, 2 \tag{6.59}$$

Οι τιμές s=1,2 δηλώνουν τις δύο δυνατότητες πόλωσης του εγκάρσιου κύματος [βλέπε Σχ. 6.3]. Αντικατάσταση από την (6.57) στις (6.55) δίνει τα αντίστοιχα πεδία

$$\vec{E}_{ks} = - c^{-1} \hat{\varepsilon}_{ks} \dot{q}_{ks}(t) \cos \vec{k} \cdot \vec{x} ,$$

$$\vec{B}_{ks} = - (\vec{k} \times \hat{\varepsilon}_{ks}) q_{ks}(t) \sin \vec{k} \cdot \vec{x} \tag{6.60}$$



Σχήμα 6.3. Η συνθήκη εγκαρσιότητας επίπεδων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στο κενό.

Η ενέργεια H_{ks} του μονοχρωματικού κύματος είναι, λόγω των εξ. (6.56, 60)

$$H_{ks} = \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \, (\vec{E}^2_{ks} + \vec{B}^2_{ks})$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{\dot{q}^2_{ks}}{c^2} \frac{V}{2} + k^2 q^2_{ks} \frac{V}{2} \right]$$

$$= \frac{V}{4c^2} (\dot{q}^2_{ks} + \omega^2_k q^2_{ks}) , \qquad \omega_k \equiv ck \tag{6.61}$$

Παρατηρούμε ότι η H_{ks} έχει τη μορφή Χαμιλτόνιας απλού αρμονικού ταλαντωτή.

Η γενική λύση της (6.54) είναι *επαλληλία* των μονοχρωματικών κυμάτων - λύσεων (6.57)

$$\vec{A}(x,t) = \frac{\sqrt{2c}}{\sqrt{V}} \sum_{k,s} \vec{A}_{ks}(\vec{x},t) \tag{6.62}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι σταθερές του αναπτύγματος έχουν ενσωματωθεί στις λύσεις $q_{ks}(t)$ της ομογενούς διαφορικής εξίσωσης (6.57). Αντικατάσταση του αναπτύγματος (6.62) στις εκφράσεις (6.55, 56) και χρήση της ορθοκανονικότητας των συναρτήσεων $\{\cos \vec{k} \cdot \vec{x}, \sin \vec{k} \cdot \vec{x}\}$ δίνει την ολική ενέργεια

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,s} (\dot{q}^2_{ks} + \omega^2_k q^2_{ks}) \tag{6.63}$$

Η ομοιότητα της (6.63) με τη Χαμιλτόνια (5.44) αρμονικών ταλαντώσεων κρυστάλλου είναι εντυπωσιακή.

ii. ΚΒΑΝΤΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η κβάντωση της ενέργειας του ακτινοβόλου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (6.55,54) μέσα στο υλικό περίβλημα όγκου V ακολουθεί την ίδια διαδικασία, $H[(5.44)] \Rightarrow E\{n_i\}|_{(5.58)}$, κβάντωσης της ενέργειας ταλαντώσεων κρυστάλλου:

$$H\,[(6.63)] \;\Rightarrow\; E\{n_{ks}\} = \sum_{k,s} (n_{ks} + \frac{1}{2})\, \hbar\omega_k \tag{6.64}$$

Ο ακέραιος $n_{ks} = 0,1,2, \ldots$ είναι ο κβαντικός αριθμός διέγερσης της ηλεκτρομαγνητικής ιδιοταλάντωσης κυματικού αριθμού $\vec{k}$ και εγκάρσιας πόλωσης s. Οι μικροκαταστάσεις του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ακτινοβολίας στον όγκο V

$$|\{n_{ks}\}> = |\, n_{k_1 1}, n_{k_1 2}, n_{k_2 1}, \ldots n_{ks} \ldots .> \tag{6.65}$$

προσδιορίζονται από τους (αριθμήσιμα) άπειρους κβαντικούς αριθμούς $\{n_{ks}\}$.

Μια εναλλακτική και πολύ πιο γόνιμη ερμηνεία του ενεργειακού φάσματος (6.64,65) είναι η σωματιδιακή. Κάθε ακέραιος n_{ks} είναι ο αριθμός κατάληψης της μονοσωματιδιακής κατάστασης $|\vec{k},s>$ από *φωτόνια* ενέργειας $\hbar\omega_k$ το καθένα [βλέπε π.χ. Cohen-Tannoudji (1989)]. Τα φωτόνια είναι ταυτοτικά μποζόνια, γιατί ο αριθμός n_{ks} μπορεί να πάρει τιμές μεγαλύτερες από τη μονάδα. Βλέπε παράρτημα Γ για μια λεπτομερέστερη έκθεση του φορμαλισμού δεύτερης κβάντωσης. Τη σωματιδιακή ερμηνεία ακολουθούμε στην §8.Γ.1. Επανερχόμαστε τώρα στην ταλαντωτική ερμηνεία του φάσματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iii. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ - ΤΥΠΟΣ ΤΟΥ PLANCK

Η σταθερά μηδενικής διέγερσης $\hbar\omega_k/2$ στην εξ (6.64) για κάθε ταλαντωτή Schrödinger $|\vec{k},s\rangle_S$ συχνότητας $\omega_k = c|\vec{k}|$ δεν παίζει κανένα ουσιαστικό ρόλο στη στατιστική θερμοδυναμική του θερμικού φωτός. Την παραλείπουμε λοιπόν για απλούστευση των πράξεων και περιοριζόμαστε σ' ένα *ταλαντωτή Planck* $|\vec{k},s\rangle_P$ με ιδιοτιμές ενέργειας

$$\varepsilon_{ks} = \hbar\omega_k n_{ks} \quad , \quad n_{ks} = 0,1,2,\ldots \tag{6.66}$$

Η συνάρτηση επιμερισμού του ταλαντωτή $|\vec{k},s\rangle_P$ [που είναι στατιστικά ανεξάρτητος από τους άλλους λόγω ιδανικότητας της Χαμιλτόνιας (6.63)] είναι

$$Z_{ks} = \sum_{n_{ks}=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_{ks})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega_k n) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_k)} \tag{6.67}$$

Η μέση ενέργεια είναι, λόγω της έκφρασης (6.25)

$$\langle\varepsilon_{ks}\rangle = -\frac{\partial \ln Z_{ks}}{\partial\beta} = \frac{\hbar\omega_k}{\exp(\beta\hbar\omega_k) - 1} \tag{6.68}$$

Αυτή η ενέργεια αποθηκεύεται κατά μέσο όρο σε *κάθε* επιτρεπτό ταλαντωτή $|\vec{k}, s\rangle_P$ που έχει κυματαριθμό $|\vec{k}| = \omega_k/c$. Επομένως η μέση ενέργεια ανά μονάδα όγκου που αποθηκεύεται στη συχνότητα $\omega_k = c|\vec{k}|$ από όλους τους επιτρεπτούς [βλέπε εξ. (6.58,59)] ταλαντωτές $|\vec{k},s\rangle_P$ είναι

$$\rho(\omega_k,T) = \frac{1}{V} \sum_{s=1,2} \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \delta_{\omega_k,ck} \frac{\hbar\omega_k}{\exp(\beta\hbar\omega_k) - 1}$$

Για μακροσκοπικό V το φάσμα συχνοτήτων είναι σχεδόν συνεχές, οπότε

$$\rho(\omega_k,T) \approx \sum_{s=1,2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\omega_k - ck) \frac{\hbar\omega_k}{\exp(\beta\hbar\omega_k) - 1}$$

$$= 2\,\frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk\, k^2\, \frac{1}{c}\, \delta\left(\frac{\omega_k}{c} - k\right) \frac{\hbar\omega_k}{\exp(\beta\hbar\omega_k) - 1} =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3_k}{\exp(\beta\hbar\omega_k) - 1} \equiv \frac{d\varrho(\omega_k, T)}{d\omega_k} \qquad (6.69)$$

Η έκφραση (6.69) είναι ο περίφημος τύπος του Planck. Η μέση ολική ενέργεια ανά μονάδα όγκου θερμικού φωτός διατυπώνεται με τον γνωστό νόμο Stefan - Boltzmann

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^\infty d\omega\, \varrho(\omega, T) = \frac{4\sigma}{c} T^4, \qquad \sigma \equiv \frac{\pi^2 k^4}{60\,\hbar^3 c^2} \qquad (6.69')$$

Αν ανοίξουμε μια μικρή οπή στο υλικό περίβλημα μπορούμε να μετρήσουμε τη φασματική κατανομή (6.69) της εξερχόμενης ακτινοβολίας, που λέγεται *ακτινοβολία μέλανος σώματος*. Είναι δύσκολο να υπερτονίσει κανείς τον κεντρικό ρόλο του πειραματικά επιβεβαιωμένου τύπου του Planck στην ανάπτυξη της κβαντικής φυσικής.

4. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ DEBYE

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στη φωνονική έκφραση (5.58) ιδιοτιμών ενέργειας ταλαντώσεων του κρυστάλλου. Η συνάρτηση επιμερισμού του κρυστάλλου Debye είναι

$$Z_N(T,V) = e^{-\beta E_o} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\hbar \sum_{j=1}^{3N} n_j\omega_j\right]$$

$$= e^{-\beta E_o} \prod_{j=1}^{3N} \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_j n_j} = e^{-\beta E_o} \prod_{j=1}^{3N} (1 - e^{-\beta\hbar\omega_j})^{-1} \qquad (6.70)$$

E_o είναι η ενέργεια συνοχής του πλέγματος όπως εκφράζεται στην εξίσωση (5.59). Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz προκύπτει από την προηγούμενη έκφραση βάσει του ορισμού (6.19)

$$F_N(T,V) \equiv -kT \ln Z_N(T,V) = E_o + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}) \qquad (6.71)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η μέση ενέργεια είναι

$$\bar{E}_N(T,V) = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\Big|_V = E_o + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j} - 1} \tag{6.72}$$

και η θερμοχωρητικότητα

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}_N}{\partial T}\Big|_V = k \sum_{j=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_j/kT)^2 e^{\beta\hbar\omega_j}}{(e^{\beta\hbar\omega_j} - 1)^2} \tag{6.73}$$

Για να υπολογισθούν τα προηγούμενα αθροίσματα, πρέπει τουλάχιστον να είναι γνωστές οι ιδιοσυχνότητες $\{\omega_j\}$του στερεού. Ο Einstein υπεραπλούστευσε το πρόβλημα εξισώνοντας όλες τις συχνότητες! Στην πραγματικότητα το φάσμα κατανομής των ιδιοσυχνοτήτων (που θεωρείται σχεδόν συνεχές λόγω μακροσκοπικότητας του κρυστάλλου) είναι μία αρκετά πολύπλοκη συνάρτηση $g(\omega)$, βλέπε Σχ. 6.4, με συνθήκη κανονικοποίησης

$$\int_0^{\omega_{MAX}} g(\omega)\, d\omega = 3N \tag{6.74}$$

Το μοντέλο Debye αγνοεί τελείως την εσωτερική δομή και τις ιδιομορφίες του στερεού. Θεωρεί τον κρύσταλλο σαν ένα ισότροπο συνεχές μέσο, στο οποίο διαδίδονται ελαστικά κύματα περιοχής συχνοτήτων $\omega \in [0, \omega_D$: *συχνότητα Debye*], με εξίσωση διάδοσης τη γενίκευση της εξ. (5.54) στις τρεις διαστάσεις :

$$[\nabla^2 - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}]\,\vec{\xi}\,(\vec{x},t) = \vec{0} \tag{6.75}$$

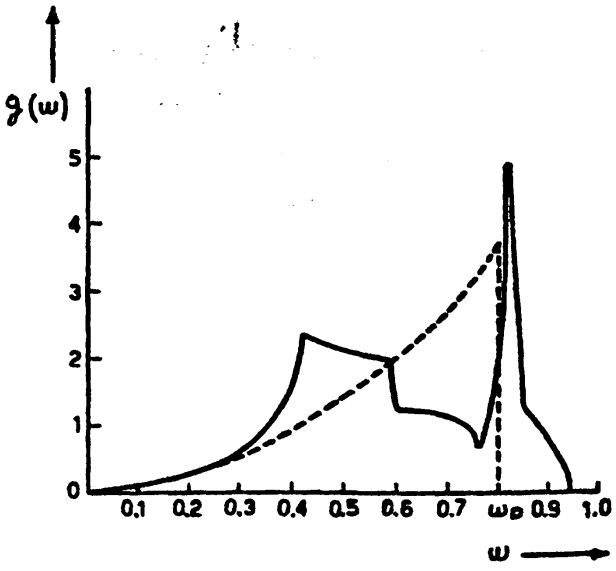
Η εξ. (6.75) έχει τη μορφή της εξ. (6.54), χωρίς φυσικά τη συνθήκη εγκαρσιότητας (6.59), αφού υπάρχουν *και* διαμήκη ελαστικά (ή σεισμικά!) κύματα στο στερεό [βλέπε Σχ.5.6]. Αν θεωρήσουμε κυβικό στερεό ακμής L και επιβάλουμε περιοδικές συνοριακές συνθήκες, παίρνουμε λύσεις $\vec{\xi}_{ks}$ του τύπου (6.57).

Το ζητούμενο εδώ είναι η μορφή g(ω) στο μοντέλο Debye, δηλαδή ο αριθμός των ελαστικών κυμάτων $|\vec{k}, s : s = 1,2,3$ με $\vec{k}\cdot\vec{\xi}_{k1} = \vec{k}\cdot\vec{\xi}_{k2} = 0 \neq \vec{k}\cdot\vec{\xi}_{k3}>$



που έχουν συχνότητα $\omega = \upsilon|\vec{k}|$. Ο αριθμός αυτός είναι, λόγω της (6.58), $g(\omega \leq \omega_D) = \sum_s \sum_n \delta_{\omega,\upsilon k}$, και για μακροσκοπικό V η κατανομή $dg/d\omega \equiv g(\omega)$ γίνεται

$$g(\omega \leq \omega_D) \approx \sum_{s=1}^{3} \int \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \upsilon k) \qquad (6.76)$$



Σχήμα 6.4. Το φάσμα ιδιοσυχνοτήτων αλουμινίου (πλήρης γραμμή) που προήλθε από πείραμα σκέδασης ακτίνων X [Walker, (1956)]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι η προσέγγιση Debye.

Το σύμβολο $\delta_{\omega,\upsilon k}$ είναι το δέλτα Kronecker και $\delta(\omega - \upsilon k)$ είναι η συνάρτηση Dirac, μια χρήσιμη ιδιότητα της οποίας είναι [βλέπε και εξ. (6.69)] :

$$\delta(\omega - \upsilon k) = \frac{1}{\upsilon} \delta(\omega/\upsilon - k) \qquad (6.77)$$

Άρα η εξ. (6.76) γράφεται

$$g(\omega \leq \omega_D) = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\upsilon} \int_0^\infty dk\, k^2\, \delta(\frac{\omega}{\upsilon} - k)$$

$$= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\upsilon} (\frac{\omega}{\upsilon})^2 = \frac{V}{2\pi^2} (\frac{3}{\upsilon^3}) \omega^2 \qquad (6.78)$$

Αν η ταχύτητα των εγκάρσιων κυμάτων διαφέρει από των διαμήκων ($\upsilon_T \neq \upsilon_L$), η εξ. (6.78) γενικεύεται στη μορφή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$g(\omega \le \omega_D) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)\omega^2 \ , \ g(\omega > \omega_D) \equiv 0 \qquad (6.79)$$

Αυτή είναι η *προσέγγιση Debye* του φάσματος συχνοτήτων στερεού και συγκρίνεται με τα πειραματικά δεδομένα στο Σχ. 6.4 . Αντικατάσταση της (6.79) στη συνθήκη (6.74) δίνει τη μέγιστη συχνότητα ω_D του φάσματος Debye

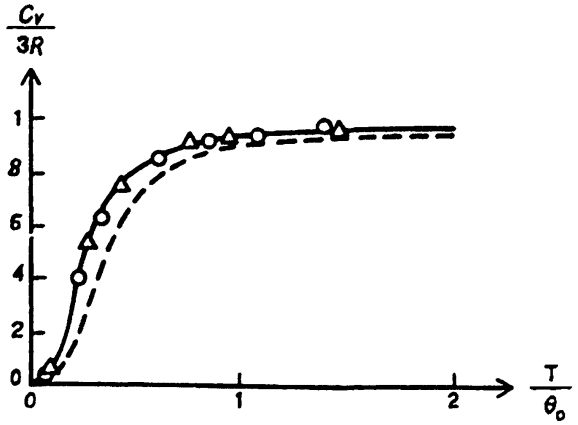
$$\omega_D = \left(18\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}\right)^{-1/3} \qquad (6.80)$$

Η κατανομή (6.79) συναρτήσει της ω_D γράφεται

$$g(\omega) = \begin{cases} 9N\,\omega^2/\omega_D^3 \ , & \omega \le \omega_D \\ 0 \ , & \omega > \omega_D \end{cases} \qquad (6.81)$$

Τα αθροίσματα (6.71,72,73) μετατρέπονται σε ολοκληρώματα στο φάσμα Debye (9.81). Για τη θερμοχωρητικότητα π.χ. έχουμε [βλέπε Σχ. 6.5]

$$C_V = 9Nk\frac{T^3}{\theta_D^3}\int_0^{\theta_D/T} dx\ \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \equiv 3Nk\, F_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \qquad (6.82)$$



Σχήμα 6.5. Σύγκριση της πρόβλεψης (6.82) του μοντέλου Debye (συνεχής γραμμή) με πειραματικά δεδομένα χαλκού (τρίγωνα) και αργυλίου (κύκλοι). Η διακεκομμένη γραμμή είναι η πρόβλεψη (5.67) του μοντέλου Einstein.



Η παράμετρος $\theta_D \equiv \hbar\omega_D/k$ είναι η *θερμοκρασία Debye* και $F_D(\theta_D/T)$ είναι η *συνάρτηση Debye.*

Για υψηλές θερμοκρασίες ($T >> \theta_D$) η συνάρτηση Debye αναπτύσσεται σε συναμοσειρά:

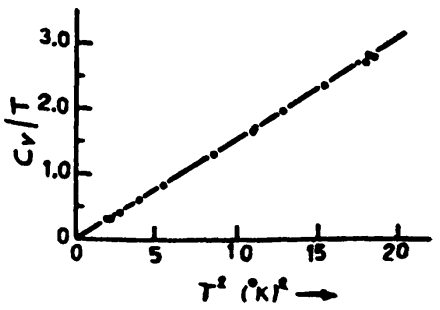
$$F_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 + \ldots$$

και η (6.82) δίνει το *νόμο Dulong - Petit*

$$C_V\,(T>>\theta_D) \approx 3Nk \qquad (6.83)$$

Για χαμηλές θερμοκρασίες ($T << \theta_D$) το άνω όριο του ολοκληρώματος (6.82) τείνει στο άπειρο και το ολοκλήρωμα δίνει τη σταθερά $4\pi^4/15$. Άρα έχουμε το *νόμο Debye - T^3* [βλέπε Σχ. 6.6]:

$$C_V\,(T<<\theta_D) \approx Nk\,\frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (6.84)$$



Σχήμα 6.6. Σύγκριση του νόμου (6.84) με πειραματικά δεδομένα KCl [Keesom (1953)].

Παρατηρείστε ότι η φωνονική συνεισφορά (6.84) στη C_V κρυστάλλου είναι ανάλογη της φωτονικής θερμοχωρητικότητας : $\partial_T(\bar{E}/V) = 16\sigma T^3/c$ που προκύπτει από θερμοκρασιακή παραγώγιση της εξ. (6.69΄).


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΑΤΡΩΝ

Δ. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ

1. ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Σε ένα σύστημα πολλών βαθμών ελευθερίας συμβαίνουν συνεχώς τυχαίες μεταπτώσεις μεταξύ των προσιτών μικροκαταστάσεών του ακόμη και στην κατάσταση ΘΙ, αρκεί να διατηρούνται οι κατάλληλοι νόμοι λεπτο-ισορροπίας [βλέπε §§ 5.Α.2, 6.Α.2]. Σε ένα θερμικό σύστημα Σ [Σχ. 6.1] οι τυχαίες μεταπτώσεις μεταξύ μικροκαταστάσεων $\{\psi_r\}$ του συστήματος και $\{\psi_{r_2}\}$ του λουτρού Σ_2 συνοδεύονται συνήθως από τυχαίες ανταλλαγές ενέργειας [υπό σταθερή ολική ενέργεια E_o του $\Sigma_o = \Sigma + \Sigma_2$]. Έτσι η ενέργεια του συστήματος διακυμαίνεται και περιγράφεται από μία *τυχαία* μεταβλητή Ε που παίρνει διάφορες τιμές $\{\varepsilon_r\}$ με πιθανότητες $\{p_r = e^{-\beta\varepsilon_r}/Z\}$.

Όπως είδαμε στην εξ.(6.25), η μέση τιμή της τυχαίας μεταβλητής Ε θερμικού συστήματος είναι

$$\bar{E} = \sum_r \varepsilon_r p_r = \frac{\partial \ln Z}{\partial(-\beta)}\Big|_V \qquad (6.85)$$

Ένα μέτρο του εύρους των ενεργειακών διακυμάνσεων γύρω από τη στατιστική μέση τιμή $\bar{E}$, για δεδομενη θερμοκρασία, είναι η *μέση τετραγωνική απόκλιση* (= δεύτερη κεντρική ροπή) :

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle (E - \bar{E})^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \qquad (6.86)$$

Έχουμε, λόγω των εξ. (6.86, 85)

$$(\Delta E)^2 = \sum_r (\varepsilon_r - \bar{E})^2 p_r$$

$$= \sum_r (\varepsilon_r - \bar{E})^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{Z} \equiv \sum_r (\varepsilon_r - \bar{E})^2 \exp(-\beta\,\varepsilon_r - \ln Z)$$

$$= \sum_r (\varepsilon_r - \bar{E}) \frac{\partial}{\partial(-\beta)} \exp(-\beta\,\varepsilon_r - \ln Z) = \frac{\partial}{\partial(-\beta)} [\langle (E - \bar{E}) \rangle = 0]$$

$$- \sum_r \left[\frac{\partial}{\partial(-\beta)} (\varepsilon_r - \bar{E}) \right] \exp(-\beta\,\varepsilon_r - \ln Z) =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} |_V = kT^2 C_V \qquad (6.87)$$

Παρατηρούμε ότι η *σχετική* διακύμανση είναι

$$(\Delta E)/ \bar{E} = \sqrt{kT^2 C_V} / \bar{E} \qquad (6.88)$$

Επομένως, μακρυά από κρίσιμα σημεία απειρισμού της C_V, η σχετική διακύμανση είναι ανάλογη του $N^{-1/2}$ (γιατί τα C_V και $\bar{E}$ είναι εκτατικά μεγέθη) και μηδενίζεται στο θερμοδυναμικό όριο [$N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V \to$ σταθερά]. Έτσι δικαιολογείται στατιστικομηχανικά η επιτυχία της κλασσικής θερμοδυναμικής που ασχολείται πάντα με συγκεκριμένες (και όχι στατιστικές) τιμές των μακροπαραμέτρων.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Ακολουθώντας την προηγούμενη μέθοδο [(6.86) → (6.87)] να δειχθεί ότι $\langle (E - \bar{E})^3 \rangle = k^2T^3 (2C_V + T \partial_T C_V)$.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί η αναδρομική σχέση

$$\langle (E - \bar{E})^{n+1} \rangle = - \partial_\beta \langle (E - \bar{E})^n \rangle - n \langle (E - \bar{E})^{n-1} \rangle \partial_\beta \bar{E}, \quad n \geq 1 \qquad (6.89)$$

2. ΘΕΩΡΗΜΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η μέθοδος παραγώγισης της συνάρτησης επιμερισμού για τον προσδιορισμό θερμικών μέσων τιμών είναι πολύ χρήσιμη. Έστω μία τυχαία μεταβλητή X του θερμικού συστήματος Σ(T). Αντί να βρούμε τη μέση θερμική τιμή $\langle X \rangle$ κατευθείαν από τον ορισμό (6.6), προσθέτουμε στη Χαμιλτόνια H_0 του συστήματος ένα γραμμικό όρο ως προς X (*αν* τέτοιος όρος δεν υπάρχει ήδη στην H_0)

$$\Delta H = - kT \, XY, \quad Y: \text{παράμετρος} \qquad (6.90)$$

Η τροποποιημένη Χαμιλτόνια είναι

$$H_Y = H_0 - kT \, XY \qquad (6.91)$$

Προσδιορίζουμε την τροποποιημένη συνάρτηση επιμερισμού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$Z_Y = \sum_r \exp(-\beta\, \varepsilon_r(V,Y)) = \sum_r \exp(-\beta\, \varepsilon_r(V))\; e^{X_r Y} \qquad (6.92)$$

όπου $\varepsilon_r(V)$ είναι οι ιδιοτιμές της Χαμιλτονιανής H_o. Από την εξ. (6.92) προκύπτει $\langle X\rangle = \partial_Y \ln Z_Y \,|_{Y=0}$, παραγώγιση της οποίας ως προς Y δίνει

$$\chi \equiv \partial_Y \langle X\rangle \,|_{Y=0} = \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2 \qquad (6.93)$$

Το μέγεθος χ είναι μια γενικευμένη επιδεκτικότητα (: στατιστική συνάρτηση απόκρισης). Η γενική σχέση (6.93) μεταξύ διακυμάνσεων του μεγέθους X και της γραμμικής απόκρισης της μέσης τιμής $\langle X\rangle$ στο "ερέθισμα" μεταβολής της παραμέτρου Y, λέγεται *θεώρημα γραμμικής απόκρισης*.

3. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΥ

Μέχρι τώρα έχουν μελετηθεί στατιστικομηχανικά μεγέθη όπως η ολική ενέργεια, η εντροπία και η θερμοχωρητικότητα που αναφέρονται σε ολόκληρο το σύστημα. Η γνώση όμως που παρέχει η κανονική κατανομή (6.3) για τις μικροκαταστάσεις ενός θερμικού συστήματος Σ(Τ) επιτρέπει τον υπολογισμό και στατιστικών μεγεθών που αναφέρονται σε μέρος μόνον του συστήματος. Για παράδειγμα, αντί να αρκεστούμε στον υπολογισμό της ολικής μαγνήτισης (6.36) ενός συστήματος σπιν $\{s_k\}$, μπορούμε να μελετήσουμε τον τρόπο συσχετισμού δύο συγκεκριμένων σπιν μέσα στο σύστημα. Τέτοιου είδους προβλήματα ξεπερνούν τις δυνατότητες της κλασσικής θερμοδυναμικής, γιατί απαιτούν ένα μοντέλο μικροσκοπικής δομής του συστήματος για να απαντηθούν.

Έστω θερμικό σύστημα Σ(Τ), οι μικροκαταστάσεις του οποίου προσδιορίζονται από τις τιμές N μεταβλητών $(s_1, s_2, \ldots, s_N)$. Χωρίς βλάβη της γενικότητας θεωρούμε αυτές τις μεταβλητές σαν μεταβλητές σπιν. Προσθέτουμε στη Χαμιλτόνια H_o του συστήματος έναν όρο

$$\Delta H = -\, kT \sum_{i=1}^{N} J_i\; s_i \qquad (6.94)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αν δεν περιέχεται ήδη στην αρχική Χαμιλτόνια. Από τον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού

$$Z\{J_i\} = \sum_{\{s_i\}} \exp\left(-\beta H_0 + \sum_i J_i s_i \right) \tag{6.95}$$

προκύπτουν οι μέσες τιμές

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial J_i}\Big|_{\{J_i\}=0} , \quad \langle s_i s_j \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial J_i \partial J_j}\Big|_{\{J_i\}=0} \cdots \tag{6.96}$$

Το στατιστικό μέγεθος

$$\langle s_{i_1} s_{i_2} \cdots s_{i_n} \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^n Z}{\partial J_{i_1} \cdots \partial J_{i_n}}\Big|_{\{J_i\}=0}$$

$$\equiv G^{(n)}(i_1, i_2, \ldots, i_n) \tag{6.97}$$

λέγεται *n- σωματιδιακή συνάρτηση συσχετισμού* και είναι συνάρτηση των θέσεων των n σπιν. Από την (6.97) προκύπτει ότι η συνάρτηση επιμερισμού $Z\{J_i\}$ είναι η *γεννήτρια συνάρτηση* των $G^{(n)}$.

Όταν απουσιάζουν από τη Χαμιλτόνια όροι αλληλεπίδρασης (*ιδανικό* σύστημα), οι μεταβλητές του συστήματος είναι στατιστικά ανεξάρτητες :

$$\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle , \qquad \forall \; i, j = 1 \div N \tag{6.98}$$

Το πρόβλημα των N σωμάτων ανάγεται τότε σε πρόβλημα *ενός* σώματος [βλέπε π.χ. (6.41)], και οι συναρτήσεις συσχετισμού $G^{(n)}$ δεν περιέχουν περισσότερη πληροφορία για το σύστημα από όση περιέχει η $G^{(1)}$. Αυτό όμως δεν ισχύει σε *αλληλεπιδρώντα* συστήματα, όπως θα διαπιστώσουμε λεπτομερώς στην § 9.B.2

Ένα χρησιμότερο μέτρο συσχετισμού δύο αλληλεπιδρώντων σπιν s_i, s_j είναι η λεγόμενη *συνδεμένη* συνάρτηση συσχετισμού

$$G_c^{(2)}(i,j) \equiv \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \tag{6.99}$$

Η $G_c^{(2)}$ μηδενίζεται σε όλες τις περιπτώσεις που δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των σπιν [οπότε ισχύει η (6.98)], ενώ μπορεί να έχουμε $G^{(2)}(i,j) \neq 0$ για ιδανικό σύστημα. Για παράδειγμα, στον ιδανικό παραμαγνήτη της §6.Γ.1 έχουμε $G^{(2)}(\mu_1,\mu_2) = \langle \mu_1 \rangle \langle \mu_2 \rangle = s^2 \mu^2 B_s^2 (s \mu B/kT) \neq 0$. Η (6.99) γράφεται και ως εξής:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$G_c^{(2)}(i,j) = \langle (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \rangle \tag{6.100}$$

Η έκφραση αυτή φανερώνει ότι η $G_c^{(2)}$ δίνει το μέτρο του συσχετισμού των διακυμάνσεων στις θέσεις i και j. Το μέγεθος αυτό προφανώς μηδενίζεται όταν το σπιν s_i δεν αλληλεπιδρά με το σπιν s_j. Για τις συνδεμένες συναρτήσεις συσχετισμού ανώτερης τάξης ισχύει

$$G_c^{(n)}(i_1, \ldots, i_n) \equiv \langle s_1 s_2 \ldots s_n \rangle_c = \frac{\partial}{\partial J_{i_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial J_{i_n}} \ln Z \Big|_{\{J_i\}=0} \tag{6.101}$$

από την οποία προκύπτει ότι γεννήτρια συνάρτηση των $G_c^{(n)}$ είναι ο λογάριθμος $\ln Z\{J_i\}$. Βλέπε π.χ. Binney (1992) για τη γενική απόδειξη της προηγούμενης πρότασης.

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι ισχύει

$$G_c^{(2)}(i,j) = \partial^2_{J_i J_j} [\ln Z\{J_k\}] \Big|_{\{J_i\}=0} \tag{6.102}$$

Ε. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΙ ΤΕΛΕΣΤΕΣ

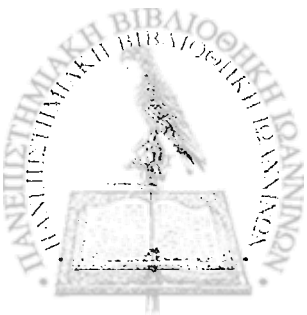
1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ

Η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας

$$\{ |r\rangle : p_r = e^{-\beta\varepsilon_r}/Z, \ \mathbf{H}|r\rangle = \varepsilon_r |r\rangle \} \tag{6.103}$$

κβαντικού συστήματος Σ σε θερμική επαφή με δεξαμενή θερμότητας $\Sigma_2(T)$ είναι ένα παράδειγμα *στατιστικού μείγματος* γνήσιων κβαντικών καταστάσεων

$$|n\rangle = \{ |r\rangle : p_r = \delta_{nr} \} \tag{6.103΄}$$



i. ΚΑΝΟΝΙΚΟΣ ΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ

Το στατιστικό μείγμα (6.103) μπορεί ισοδύναμα να περιγραφεί από τον θερμικό τελεστή

$$\rho_T \equiv \sum_r |r> p_r <r|, \quad p_r = e^{-\beta\varepsilon_r}/\ Z \tag{6.104}$$

που ονομάζεται *κανονικός τελεστής πυκνότητας*.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1. Η εξ. (6.104) γενικεύεται για *κάθε* στατιστικό μείγμα

$$\left\{ |r>:\ p_r \neq \delta_{nr}\ ,\ \sum_r p_r = 1 \right\} \tag{6.104΄}$$

ή γνήσια κατάσταση (6.103΄) και ορίζει τότε τον *τελεστή πυκνότητας* ρ.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να δειχθεί ότι ισχύει

$$\rho^2 = \rho \tag{6.105}$$

για οποιαδήποτε *γνήσια* κβαντική κατάσταση.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί η σχέση

$$Tr(\rho^2) \leq 1 \tag{6.106}$$

Πότε ισχύει η ισότητα; Υπενθυμίζεται ότι $Tr\ A \equiv \Sigma_r <r|\ A\ |r>$ είναι το ίχνος του τελεστή **A**.

ΑΣΚΗΣΗ 3. Να δειχθεί ότι ισχύει $Tr\ (AB) = Tr\ (BA)$.

ΑΣΚΗΣΗ 4. Να δειχθεί ότι το ίχνος $Tr\ A$ είναι *ανεξάρτητο* από την αναπαράσταση του τελεστή.
[Λύση. $Tr\ A = \Sigma_r <r|A|r> = \Sigma_r \Sigma_l <r|A|l><l|r> = \Sigma_l \Sigma_r <l|r><r|A|l> = \Sigma_l <l|A|l>$.
Ίδια απόδειξη ισχύει και για συνεχή βάση $\{|a>\}$, αρκεί να συγκλίνει βέβαια το ολοκλήρωμα $Tr\ A = \int da <a|\ A\ |a>$].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2. Η αναπαράσταση του τελεστή **ρ** σε μιά βάση του χώρου Hilbert λέγεται *πίνακας πυκνότητας* [βλέπε π.χ. Βαγιονάκη (1992)]. Στη διεθνή βιβλιογραφία συχνά ο ίδιος ο **ρ** ονομάζεται πίνακας πυκνότητας.

Σε κάθε κατάσταση, γνήσια (6.103΄) ή μείγμα (6.104΄), η στατιστική μέση τιμή ενός μεγέθους A στο οποίο αντιστοιχεί ο τελεστής **A** είναι

$$<A> \equiv \sum_r p_r <r|\mathbf{A}|r> \tag{6.107}$$

Συνεπώς ισχύει

$$<A> = \sum_r \sum_l \sum_m <l|r> p_r <r|m><m|\mathbf{A}|l> = \sum_{l,m} <l|\,\boldsymbol{\rho}\,|m><m|\,\mathbf{A}\,|l>$$

$$= \sum_l <l|\boldsymbol{\rho}\mathbf{A}|l> = \mathrm{Tr}\,(\boldsymbol{\rho}\mathbf{A}) \tag{6.108}$$

Όταν κατάσταση του συστήματος είναι η γνήσια κβαντική (103΄), η έκφραση (6.107) δίνει την κβαντική μέση τιμή (2.42) για $|r> = |\psi>$.

ΑΣΚΗΣΗ 5. Να υπολογισθεί η μέση τιμή του σπιν $<\hbar\vec{\sigma}/2>$ ηλεκτρονίου [όπου $\vec{\sigma} = (\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z)$ στη βάση $\{s_z\}$ - βλέπε εξ. (2.31, 32)] σε δυό περιπτώσεις πίνακα πυκνότητας :

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix} \quad , \qquad \boldsymbol{\rho} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Να διερευνηθεί αν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε γνήσια κατάσταση ή μείγμα.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 3. Ο θερμικός τελεστής (6.104) γράφεται ισοδύναμα

$$\boldsymbol{\rho}_T = Z^{-1} \sum_r \exp(-\beta\,\varepsilon_r)\,|r><r| = Z^{-1}\,\exp(-\beta\,\mathbf{H}) \tag{6.109}$$

Άρα ισχύει

$$[\boldsymbol{\rho}_T\,,\,\mathbf{H}] = 0 \tag{6.109΄}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΗ 6. Να αποδειχθεί ότι κάθε τελετής πυκνότητας είναι κανονικοποιημένος:

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1 \tag{6.110}$$

Ο *μικροκανονικός τελεστής πυκνότητας* ορίζεται για απομονωμένο σύστημα σε κατάσταση ΘΙ με ενέργεια στο διάστημα [E, E+δE] και στατιστικό βάρος Ω [βλέπε εξ. (6.104, 104΄, 5.2)] :

$$\rho_E = \begin{cases} \Sigma_r\, |r\rangle \frac{1}{\Omega} \langle r| \,, & \varepsilon_r \in [E,\, E+\delta E] \\ 0 \qquad\quad , & \varepsilon_r \notin [E,\, E+\delta E] \end{cases} \tag{6.111}$$

Το ket $|r\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση του κύριου Χαμιλτόνιου τελεστή H_o με ιδιοτιμή ε_r.

ΑΣΚΗΣΗ 7. Να υπολογισθεί το ίχνος $\mathrm{Tr}\,\rho_E$.

ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΣ ΤΕΛΕΣΤΗΣ BOLTZMANN

α. ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται

$$Z = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = \sum_r \langle r|e^{-\beta H}|r\rangle = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \equiv \mathrm{Tr}\,\varrho \tag{6.112}$$

Ο τελεστής

$$\varrho \equiv e^{-\beta H} \tag{6.113}$$

είναι ο *στατιστικός τελεστής Boltzmann* με κύρια ιδιότητα την (6.112). Από τις εξ. (6.109,112,108) προκύπτουν οι σχέσεις

$$\rho_T = \frac{\varrho}{\mathrm{Tr}\varrho}\,, \quad \langle A\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\,(\varrho\, A)}{\mathrm{Tr}\varrho} \quad , \qquad [\varrho\,,\, H] = 0 \tag{6.114}$$

Στην αναπαράσταση ενέργειας έχουμε

$$\varrho_{nl} = \langle n|e^{-\beta H}|l\rangle = \delta_{nl}\, e^{-\beta\varepsilon_n} \;\Rightarrow\; \frac{\partial \varrho_{nl}}{\partial \beta} = \delta_{nl}\, e^{-\beta\varepsilon_n}(-\varepsilon_n)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συνεπώς ισχύει η *τελεστική* διαφορική εξίσωση

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \beta} = - \mathbf{H}\, \varrho = - \varrho\, \mathbf{H}, \qquad \varrho(\beta \to 0) = \mathbf{1} \tag{6.115}$$

Η εξ. (6.115) λέγεται *εξίσωση Bloch* [Bloch (1932)]. Η συνθήκη $\varrho(\beta \to 0) = \mathbf{1}$ εκφράζει την ισοπιθανότητα των μικροκαταστάσεων $| r >$ σε άπειρη θερμοκρασία.

β. ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΗΣ

Η εξίσωση Bloch (6.115) στη βάση μονοδιάστατης θέσης

$$\left\{ |x> : \; <x \mid x'> = \delta(x - x'), \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx\, |x><x| = \mathbf{1} \right\} \tag{6.116}$$

για ελεύθερο θερμικό σωματίδιο γίνεται

$$\frac{\partial}{\partial \beta} <x|\varrho\,(\beta)|x'> \equiv \frac{\partial}{\partial \beta} \varrho\,(x, x'; \beta)$$

$$= - H_x\, \varrho\,(x, x'; \beta) \tag{6.117}$$

με "αρχική" συνθήκη $\varrho(x, x'; 0) = \delta(x - x')$. $H_x \equiv - (\hbar^2/ 2m)\, \partial_x{}^2$ είναι η αναπαράσταση του τελεστή $\mathbf{H}$ στη βάση (6.116).

γ. ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΘΕΡΜΙΚΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ

Το μαθηματικό πρόβλημα "αρχικών" (β=0) τιμών (6.117) έχει λυθεί στο μονοδιάστατο πρόβλημα γνήσιας διάχυσης της §3.Α.2, από το οποίο συνάγουμε

$$\varrho(x, x'; \beta) = (4\pi D\beta)^{-1/2} \exp\,[-(x-x')^2/4D\beta], \quad D \equiv \hbar^2/ 2m \tag{6.118}$$

Σε τρεις διαστάσεις (Σχ.5.4 με $L \to \infty$) η εξίσωση Bloch γίνεται

$$\partial_\beta\, \varrho(\vec{x}, \vec{x}'; \beta) = D\, \nabla^2\, \varrho(\vec{x}, \vec{x}'; \beta) \tag{6.119}$$

με συνθήκη άπειρης θερμοκρασίας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\varrho(\vec{x}, \vec{x}'; 0) = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \tag{6.120}$$

Διαχωρισμός των μεταβλητών στις εξ. (6.119, 120) οδηγεί στην προφανή γενίκευση της (6.118), δηλαδή στην τρισδιάσταση λύση

$$\varrho(\vec{x}, \vec{x}'; \beta) = (4\pi D\beta)^{-3/2} \exp\left[-(\vec{x} - \vec{x}')^2/4D\beta\right] \tag{6.121}$$

Ποιά είναι η *φυσική σημασία* των στοιχείων πίνακα $\varrho(\vec{x}, \vec{x}'; \beta) \equiv \langle \vec{x} | \varrho | \vec{x}' \rangle$ και της συνθήκης (6.120);

Ας θεωρήσουμε περιοδικές συνοριακές συνθήκες (5.26) και (αρχικά) πεπερασμένο L στο Σχ.5.4, ώστε να ισχύει το διάκριτο φάσμα ορμών $\{p_n = \hbar k_n\}$ της εξ. (5.28). Από τον ορισμό (6.113) έχουμε

$$\langle \vec{x} | \varrho | \vec{x}' \rangle = \sum_{p_n} (\langle \vec{x} | \vec{p}_n \rangle \langle \vec{p}_n | \vec{x}' \rangle) e^{-\beta p_n^2/2m} \tag{6.122}$$

Το θερμικό σωμάτιο-κυματοπακέτο υπόκειται σε έμφυτες κβαντικές διακυμάνσεις (λόγω αβεβαιότητας Heisenberg) *και* σε θερμικές στατιστικές διακυμάνσεις Boltzmann (λόγω του λουτρού θερμοκρασίας T). Ο πρώτος παράγοντας, (...), στην (6.122) είναι το *έμφυτο πλάτος πιθανότητας* να μεταβεί το σωμάτιο από τη θέση $\vec{x}'$ στη θέση $\vec{x}$ με ορμή p_n αν δεν υπήρχε λουτρό. Ο εκθετικός παράγοντας αναλογεί στο *θερμικό στατιστικό βάρος* της ενδιάμεσης μικροκατάστασης $|\vec{p}_n\rangle$ [γιατί σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann όσο πιο μεγάλο είναι το μέτρο $|\vec{p}_n|$ τόσο πιο απίθανο είναι να βρεθεί το σωμάτιο με ορμή $\vec{p}$]. Άρα η συνάρτηση $\varrho(\vec{x}, \vec{x}'; \beta)$ δίνει το *ολικό πλάτος πιθανότητας* για τη μετάβαση $\vec{x}' \to \vec{x}$ παρουσία λουτρού θερμοκρασίας T, άσχετα από την ορμή $\vec{p}_n$ με την οποία γίνεται αυτή η μετάβαση.

Σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ($T \to \infty$) οι θερμικές διακυμάνσεις ορμής είναι τεράστιες και ισοπίθανες. Άρα η αβεβαιότητα (Δp_i) κάθε συνιστώσας ορμής είναι πολύ μεγάλη ($\to \infty$), οπότε οι σχέσεις αβεβαιότητας Heisenberg (2.47) δίνουν σχεδόν μηδέν αβεβαιότητα αντίστοιχης θέσης ($\Delta x_i \to 0$, i=1, 2, 3) : το σωματίδιο είναι εντοπισμένο στην αρχική θέση $\vec{x} = \vec{x}'$ όπως απαιτεί η συνθήκη (6.120). Καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία, ο παράγοντας Boltzmann στην (6.122) περιορίζει όλο και περισσότερο την αβεβαιότητα ορμών, οπότε η αβεβαιότητα θέσης (Δx_i, i=1, 2, 3) όλο και αυξάνει, όπως απαιτεί η "καμπάνα" μοναδιαίου εμβαδού (6.121) [βλέπε Σχ.3.2 : $t \to \beta$].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΗ 1. Με βάση την έκφραση (6.112) να υπολογισθεί η συνάρτηση επιμερισμού ελεύθερου θερμικού σωματιδίου σε μακροσκοπικό δοχείο όγκου V. Συμφωνεί το αποτέλεσμα με την εξ. (6.40);

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να δειχθεί ότι πράγματι η εξ. (6.122) δίνει την (6.121) στο μακροσκοπικό όριο.

2. ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑ

Ο τελεστής $\varrho = e^{-\beta H}$ μπορεί να θεωρηθεί ως τελεστής χρονικής εξέλιξης $e^{-iHt/\hbar} \equiv U_t$ στην εξ.(2.18), αλλά σε *φανταστικό χρόνο*

$$t = -i\hbar\beta \tag{6.123}$$

Με αυτή την αντικατάσταση η εξίσωση Bloch (6.115) μετασχηματίζεται στη γνωστή διαφορική εξίσωση της κβαντικής μηχανικής

$$\frac{\partial U_t}{\partial t} = -\frac{iH}{\hbar} U_t \tag{6.124}$$

που προκύπτει από τη χρονική παράγωγο της εξ. (2.18). Η τυπική αυτή ομοιότητα επιτρέπει την αντιμετώπιση προβλημάτων της στατιστικής θερμοδυναμικής με έννοιες και μεθόδους "δανεισμένες" από την κβαντική φυσική. Μιά τέτοια έννοια είναι το *συναρτησιακό ολοκλήρωμα Feynman.*

Ο τελεστής ϱ γράφεται

$$\varrho(\beta) \equiv \left(e^{-\beta H/n}\right)^n \equiv e^{-\varepsilon H} \quad e^{-\varepsilon H} \ldots e^{-\varepsilon H} \tag{6.125}$$

όπου $\varepsilon \equiv \beta/n$ και n θετικός ακέραιος. Στην αναπαράσταση θέσης (6.116) έχουμε

$$\rho(x, x'; \beta) \equiv \langle x | \varrho(\beta) | x' \rangle$$

$$= \langle x | e^{-\varepsilon H} \cdot 1_{n-1} \cdot e^{-\varepsilon H} \ldots\ldots 1_2 \cdot e^{-\varepsilon H} \cdot 1_1 \cdot e^{-\varepsilon H} | x' \rangle$$

Το σύμβολο 1_j είναι ο μοναδιαίος τελεστής στη σχέση πληρότητας της εξ. (6.116) :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$1_j = \int_{-\infty}^{\infty} dx_j \, |x_j> <x_j| \quad , \quad j = 1,2,..., n-1$$

Επομένως ισχύει η συναρτησιακή ταυτότητα

$$\varrho(x, x' ; \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n-1} \; \varrho(x, x_{n-1}; \varepsilon) \; \varrho(x_{n-1}, x_{n-2}; \varepsilon)$$

$$\ldots \varrho(x_1, x' ; \varepsilon) \qquad (6.126)$$

Για ελεύθερο σωμάτιο η (6.126) είναι ένας "περίεργος" τρόπος να εκφράσουμε το γνωστό αποτέλεσμα (6.118).

Στο Σχ. 6.7 δίνεται μια γραφική αναπαράσταση της υπό ολοκλήρωση συνάρτησης στην ταυτότητα (6.126). Το σωματίδιο ξεκινάει από τη θέση x΄ σε "χρόνο" β=0 (δηλαδή σε άπειρη θερμοκρασία) και φθάνει στη θέση x σε "χρόνο" β (= 1/kT) περνώντας διαδοχικά από τις ενδιάμεσες θέσεις $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$ που ορίζουν μιά "τροχιά". Το συνολικό πλάτος πιθανότητας είναι το άθροισμα των πλατών πιθανότητας για όλες τις δυνατότητες "τροχιών" που αρχίζουν από το x΄ και καταλήγουν στο x σε "χρόνο" β.

Στο δεσμευμένο όριο

$$\varepsilon \to 0, \quad n \to \infty, \quad \varepsilon \, n = \beta = \text{σταθερό} \qquad (6.127)$$

η ταυτότητα (6.126) περιλαμβάνει άπειρο αριθμό ολοκληρώσεων και οδηγεί στο *συναρτησιακό* ολοκλήρωμα

$$\varrho(x, x' ; \beta) = \int\!\!\!\!\!\!\square \; \Delta' [x(\beta)] \cdot \Lambda [x(\beta)] \qquad (6.128)$$

Τα σύμβολα Δ', Λ εκφράζουν τα συναρτησιακά όρια [υπό την προϋπόθεση (6.127)]:

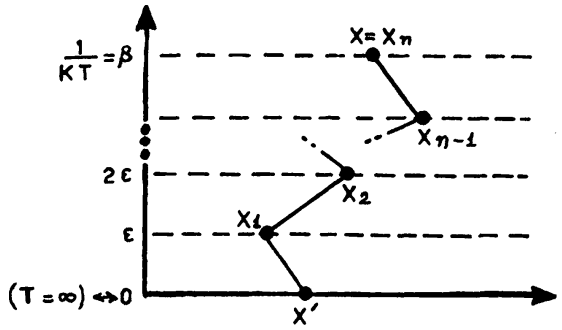
$$\Delta' [x(\beta)] = \lim_{n\to\infty} dx_1 dx_2 \ldots dx_{n-1} \equiv \lim_{n\to\infty} \Delta_n' ,$$

$$\Lambda [x(\beta)] \equiv \lim_{n\to\infty} \varrho(x, x_{n-1}; \varepsilon) \ldots \varrho(x_1, x' ; \varepsilon) \qquad (6.129)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για *ελεύθερο* σωμάτιο γνωρίζουμε από την εξ. (6.118) ότι ισχύει

$$\varrho(x,x';\varepsilon) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\varepsilon}}\ \exp\left[\ -\frac{m}{2\hbar^2\varepsilon}(x-x')^2\ \right] \qquad (6.130)$$



Σχήμα 6.7. Γραφική αναπαράσταση ενός "δρόμου διάδοσης" $(x',0) \to (x,\beta)$ θερμικού σωματιδίου στη διαδικασία (6.126).

Ενσωματώνουμε τον παράγοντα $(m/2\pi\hbar^2\varepsilon)^{n/2}$ στο νέο διαφορικό μέτρο Δ_n

$$\Delta_n' \equiv (m/2\pi\hbar^2\varepsilon)^{-n/2}\,\Delta_n \qquad (6.130')$$

και παίρνουμε στο όριο (6.127):

$$\Lambda_0\,[x(\beta)] \equiv \lim \exp\left\{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar^2}\left[\left(\frac{x-x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{x_1-x'}{\varepsilon}\right)^2\right]\right\}$$

$$= \exp\left\{-\int_0^\beta \frac{m}{2\hbar^2}\left[\dot{x}(\beta)\right]^2 d\beta\right\} \qquad (6.131)$$

Αντικατάσταση των (6.129-131) στην έκφραση (6.128) δίνει το συναρτησιακό ολοκλήρωμα ελεύθερου θερμικού σωματιδίου

$$\varrho_0(x,x';\beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}\ \exp\left[-(x-x')^2\frac{m}{2\hbar^2\beta}\right]$$

$$= \int\!\!\!\!\int \Delta\,[x(\beta)]\,\exp\left\{-\int_0^\beta \frac{m}{2\hbar^2}\left[\dot{x}(\beta)\right]^2 d\beta\right\} \qquad (6.132)$$

όπου $\Delta\,[x(\beta)] = \lim \Delta_n$, $n\to\infty$. Το μέγεθος $(m/2\hbar^2)\left[\dot{x}(\beta)\right]^2$ αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια της αντίστοιχης κβαντομηχανικής έκφρασης για τον *διαδότη* ελεύθερου σωματιδίου [βλέπε π.χ. Feynman (1965,1972), Sakita (1985)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ GREEN

i. ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ

Η εξίσωση Bloch (6.117) γράφεται

$$(\partial_\beta - D\,\partial_x^2)\ \varrho_o(x, x';\beta) = 0 \quad , \quad D \equiv \hbar^2/2m \tag{6.133}$$

Η θερμική συνάρτηση Green που ορίζεται ως

$$\varrho_o(x, \beta | x', \beta' = 0) \equiv \varrho_o(x, x';\beta)\ \Theta(\beta - \beta') \tag{6.134}$$

συμπεριλαμβάνει την "αρχική" συνθήκη $\varrho(x,x';0) = \delta(x - x')$ και τη διαταχτική συνθήκη $\beta > 0$. Η συνάρτηση $\Theta(\beta - \beta')$ έχει τη γνωστή βηματική μορφή Heaviside [$\Theta(x) = 1$ για $x > 0$, $= 0$ για $x < 0$] με την ιδιότητα

$$\partial_\beta\, \Theta(\beta - \beta') = \delta(\beta - \beta') \tag{6.135}$$

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι ισχύει

$$(\partial_\beta - D\,\partial^2_x)\, \varrho_o(x, \beta | x', \beta') = \delta(x - x')\ \delta(\beta - \beta') \tag{6.136}$$

ii. ΔΕΣΜΙΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ

Έστω σωματίδιο κινούμενο σε εξωτερικό δυναμικό $\phi = \phi(x)$. Η τελεστική εξίσωση Bloch (6.115) στην αναπαράσταση θέσης (6.116) γίνεται

$$[\partial_\beta - D\partial^2_x + \phi(x)]\, \varrho_\phi(x, x';\beta) = 0 \tag{6.137}$$

Η αντίστοιχη θερμική συνάρτηση Green που ορίζεται :

$$\varrho_\phi(x, \beta | x', \beta' = 0) \equiv \varrho_\phi(x, x';\beta)\, \Theta(\beta - \beta') \tag{6.138}$$

οδηγεί όπως στην προηγούμενη άσκηση στη μη ομογενή γραμμική διαφορική εξίσωση

$$[\partial_\beta - D\partial^2_x + \phi(x)]\, \varrho_\phi(x, \beta | x', \beta') = \delta(x - x')\ \delta(\beta - \beta') \tag{6.139}$$



4. ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης (6.139) ανάγεται στο πρόβλημα επίλυσης της ολοκληρωτικής εξίσωσης

$$\varrho_\phi(x,\beta|x',\beta') = \varrho_0(x,\beta|x',\beta') + $$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\beta_1 \; \varrho_0(x,\beta|x_1,\beta_1)\,\phi(x_1)\,\varrho_\phi(x_1,\beta_1|x',\beta') \qquad (6.140)$$

Πράγματι, εφαρμογή στην (6.140) του διαφορικού τελεστή $(\partial_\beta - D\partial^2_x)$ μας βεβαιώνει [λόγω της (6.136)] ότι κάθε λύση ϱ_ϕ της ολοκληρωτικής εξ. (6.140) επαληθεύει και τη διαφορική εξ. (6.139).

i. ΑΝΑΔΡΟΜΙΚΗ ΣΧΕΣΗ

Με σκοπό να λύσουμε την (6.140) επαναληπτικά, σχηματίζουμε την αναδρομική σχέση

$$\varrho^{(n)}_\phi(x,\beta|x',\beta') = \varrho_0(x,\beta|x'\;\beta') + $$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\beta_1 \; \varrho_0(x,\beta|x_1,\beta_1)\,\phi(x_1)\,\varrho^{(n-1)}_\phi(x_1,\beta_1|x',\beta') \qquad (6.141)$$

όπου $\varrho^{(o)}_\phi \equiv \varrho_0$ και $n = 1, 2, \ldots$ είναι η διαδοχική τάξη προσέγγισης (στο όριο $n \to \infty$) της λύσης.

ii. ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΙΚΟ ΑΝΑΠΤΥΓΜΑ

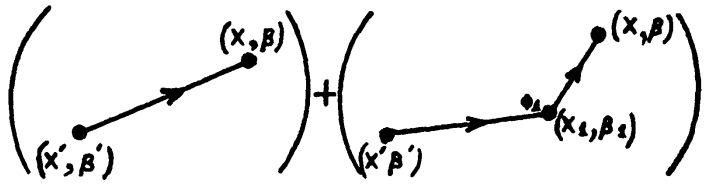
Η λύση της ολοκληρωτικής εξ. (6.140) σε πρώτη τάξη ως προς το δυναμικό $\phi(x)$ προκύπτει από την αναδρομική σχέση (6.141) $|_{n=1}$

$$\varrho^{(1)}_\phi(x_1,\beta|x',\beta') = \varrho_0(x,\beta|x',\beta') +$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$- \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\beta_1 \; \varrho_0(x, \beta | x_1, \beta_1)\, \phi(x_1)\, \varrho_0(x_1, \beta_1 | x', \beta') \quad (6.142)$$

Το Σχ. 6.8 δίνει μια διαγραμματική απεικόνιση του αναπτύγματος (6.142). Το σωματίδιο εκτελεί τη θερμική μετάβαση $(x', \beta') \to (x, \beta)$ αφού "σκεδαστεί" το πολύ μία φορά σε κάθε σημείο (x_1, β_1) από το δυναμικό $\phi_1 \equiv \phi(x_1)$. Η συνάρτηση $\varrho_0(x, \beta | x', \beta')$ είναι ο *ελεύθερος* "διαδότης" σ' αυτή τη θερμική "κίνηση". Αντικατάσταση της λύσης (6.142) στην αναδρομική σχέση (6.141) $|_{n=2}$ δίνει τη δεύτερης τάξης λύση της ολοκληρωτικής εξ. (6.140), όπου το σωματίδιο "σκεδάζεται" το πολύ δύο φορές κ.ο.κ.



Σχήμα 6.8. Θερμικά *διαγράμματα τύπου Feynman* σε πρώτη διαταρακτική τάξη ως προς το εξωτερικό δυναμικό $\phi(x)$.

Αν εκφράσουμε κάθε ελεύθερο "διαδότη" των διαδοχικών προσεγγιστικών λύσεων $\{\varrho^{(1)}_\phi, \varrho^{(2)}_\phi, \text{κ.λ.π.}\}$ ως συναρτησιακό ολοκλήρωμα, όπως στην εξ. (6.132), παίρνουμε στο όριο $n \to \infty$ τη ζητούμενη λύση της ολοκληρωτικής εξίσωσης (6.140) στη μορφή (Άσκηση) :

$$\varrho_\phi(x, \beta | x', \beta')$$

$$= \int_{(x', \beta')}^{(x, \beta)} \Delta[x(\beta)] \exp\left\{ - \int_{\beta'}^{\beta} d\beta \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\dot{x}(\beta)]^2 + \phi[x(\beta)] \right) \right\} \quad (6.143)$$

Διαπιστώνουμε ότι η συνάρτηση $\varrho_0(x, \beta | x', \beta' = 0)$, που δίνει την πιθανότητα μετάβασης δέσμιου θερμικού σωματιδίου από τη θέση x' στη θέση x, εκφράζεται ισοδύναμα *είτε* ως λύση της διαφορικής εξίσωσης Green (6.139) *είτε* ως λύση της ολοκληρωτικής εξίσωσης (6.140) *είτε* ως συναρτησιακό ολοκλήρωμα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Feynman (6.143) [βλέπε Wiegel (1986)]. Η προηγούμενη ανάλυση εύκολα γενικεύεται σε περισσότερες από μία διαστάσεις.

ΣΤ. ΜΕΤΑΒΛΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

1. ΜΕΓΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

Μεγιστοποίηση της εντροπίας (5.7) με τον περιορισμό διατήρησης της πιθανότητας

$$\sum_{r=1}^{\Omega} p_r = 1, \qquad \varepsilon_r \in [E, E+\delta E] \tag{6.144}$$

σημαίνει

$$\delta \left(- k \sum_r p_r \ln p_r + \lambda_1 \sum_r p_r \right) = 0 \tag{6.145}$$

Η παράμετρος λ_1 είναι ο *πολλαπλασιαστής Lagrange* που επιτρέπει την ανεξαρτητοποίηση των μεταβολών $\{\delta p_r\}$ από τον δεσμό (6.144) και οδηγεί πολύ εύκολα στη μικροκανονική κατανομή (5.2).

Μεγιστοποίηση της εντροπίας, όταν εκτός από διατήρηση της πιθανότητας επιβάλουμε και διατήρηση της μέσης ενέργειας :

$$\sum_r \varepsilon_r p_r \equiv \bar{E} = \text{σταθερά} \tag{6.146}$$

σημαίνει (για κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων λ_1, λ_2) ανεξαρτησία των διαφορικών $\{\delta p_r\}$ στη μεταβλητική έκφραση

$$\delta \left(- k \sum_r p_r \ln p_r + \lambda_1 \sum_r p_r + \lambda_2 \sum_r \varepsilon_r p_r \right) = 0 \tag{6.147}$$

και οδηγεί στην κανονική κατανομή (6.3). [Βλέπε και ασκήσεις στη σελ. 207].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι πολλαπλασιαστές Lagrange προσδιορίζονται από τη σύγκριση στατιστικών και θερμοδυναμικών μεγεθών [βλέπε π.χ. Schrödinger (1967)].

2. ΘΕΩΡΗΜΑ BOGOLIUBOV

Το θεώρημα αυτό είναι ανάλογο του παραλλακτικού θεωρήματος Ritz στην κβαντομηχανική. Ας θεωρήσουμε ένα θερμικό σύστημα Σ(T) με Χαμιλτόνια

$$H = H_0 + H_1 \tag{6.148}$$

όπου H_0 αντιστοιχεί σε ένα *επιλύσιμο* μοντέλο. Συνήθως ο όρος H_0 περιγράφει κάποιο ιδανικό σύστημα $\Sigma_0(T)$ και ο H_1 περιέχει την αλληλεπίδραση (διαταραχή). Κατά κανόνα το μοντέλο H είναι άλυτο, αφού τα επιλύσιμα πρότυπα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων είναι ελάχιστα. Επιδιώκεται η ανάπτυξη μιας βελτιστοποιημένης προσεγγιστικής λύσης του προβλήματος (6.148). Ορίζουμε

$$H(\lambda) \equiv H_0 + \lambda H_1 , \tag{6.149}$$

ώστε να έχουμε συνεχή μετάβαση από το επιλύσιμο πρόβλημα $H_0 = H(0)$ στο μη επιλύσιμο $H_0 + H_1 = H(1)$ για $\lambda \in [0,1]$.

Η συνάρτηση επιμερισμού που αντιστοιχεί στη Χαμιλτόνια H(λ) είναι

$$Z(\lambda) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H(\lambda)} = e^{-\beta F(\lambda)} \tag{6.150}$$

όπου $F(\lambda) \equiv - kT \ln Z(\lambda)$ είναι η στατιστική ελεύθερη ενέργεια [Helmholtz (6.19) για ρευστά, ή Gibbs (6.19΄) για μαγνητικά υλικά] που αντιστοιχεί στην (6.149).

ΑΣΚΗΣΗ. Αν $[H_0, H_1] = 0$, να αποδειχθούν οι εκφράσεις

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda}\Big|_{T,V} = \frac{\mathrm{Tr}\, H_1 e^{-\beta H(\lambda)}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H(\lambda)}} \equiv \langle H_1 \rangle_\lambda , \tag{6.151}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2}\Big|_{T,V} = - \beta \langle (H_1 - \langle H_1 \rangle_\lambda)^2 \rangle_\lambda \tag{6.152}$$

Η περίπτωση $[H_0, H_1] \neq 0$ ζητείται να αντιμετωπισθεί στο Πβλ. II-27.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άμεση συνέπεια της ιδιότητας (6.152) είναι

$$\partial_\lambda{}^2 F\,(T,V,\lambda) \le 0\,, \qquad \forall\ \lambda\in[0,1] \tag{6.153}$$

Άρα ισχύει (βλέπε Σχ. 6.9) :

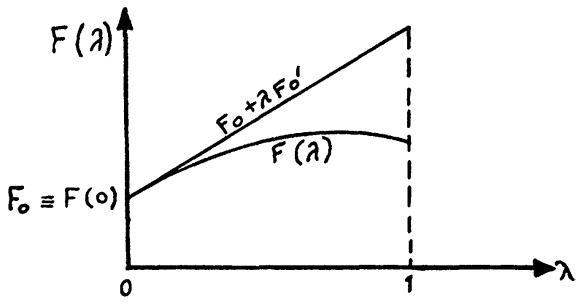
$$F(\lambda) \le F_0 + \lambda\ \partial_\lambda F\,|_{\lambda=0}\,, \qquad \lambda\in[0,1] \tag{6.154}$$

Από τις εξ. (6.154, 151) προκύπτει η ανισότητα Bogoliubov

$$F \le F_0 + \langle H_1\rangle_0 \tag{6.155}$$

Στο μεταβλητικό θεώρημα (6.155) F είναι η άγνωστη ελεύθερη ενέργεια του συστήματος $\Sigma(T)$, F_0 είναι η γνωστή (αδιατάρακτη) ελεύθερη ενέργεια του συστήματος $\Sigma_0(T)$, και

$$\langle H_1\rangle_0 = \frac{\mathrm{Tr}\ \mathbf{H}_1\, e^{-\beta \mathbf{H}_0}}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta \mathbf{H}_0}} \tag{6.156}$$



Σχήμα 6.9. Γραφική απόδειξη της ανισότητας Bogoliubov.

είναι η μέση τιμή του διαταρακτικού όρου $\mathbf{H}_1$ στο σύστημα $\Sigma_0(T)$.

Αν η επιλύσιμη Χαμιλτόνια εξαρτάται από μία (ή περισσότερες) παράμετρο α: $H_0 = H_0(\alpha)$, τότε η ανισότητα (6.155) γράφεται ισοδύναμα

$$F\,[H] \le F_0[H_0(\alpha)] + \langle H - H_0(\alpha)\rangle_0 \equiv \Phi\,(\alpha) \tag{6.157}$$

Η *βέλτιστη προσέγγιση* στην άγνωστη συνάρτηση $F\,[H]$ είναι το *ελάχιστο άνω φράγμα* $\Phi(\bar{\alpha}_{MIN})$:

$$F\,[H] \approx \Phi(\bar{\alpha}_{MIN}) \equiv \mathrm{Min}_\alpha\,\{\Phi(\alpha)\} \tag{6.158}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

♦ **Παράδειγμα. Θερμικό σωματίδιο σε τετραδύναμο δυναμικό**

Έστω σωματίδιο κινούμενο σε θερμικό περιβάλλον (T) με δυναμική ενέργεια $U(x) = \nu x^4$, $\nu > 0$. Αυτό το κβαντο-στατιστικό πρόβλημα ενός βαθμού ελευθερίας δεν είναι ακριβώς επιλύσιμο. Θα το λύσουμε προσεγγιστικά διαλέγοντας εκείνη τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας $U_0(x;\alpha) = 1/2\, m\alpha^2 x^2$ που δίνει τη βέλτιστη προσέγγιση (6.158). Από το επιλύσιμο πρόβλημα απλού αρμονικού ταλαντωτή (σ.164) γνωρίζουμε ότι ο όρος F_0 στη σχέση (6.155) είναι

$$F_0[H_0(\alpha)] = -kT \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\alpha(n+1/2)} = kT \ln (e^{\gamma/2} - e^{-\gamma/2}) \qquad (6.159)$$

όπου $\gamma \equiv \beta\hbar\alpha$. Ο διαταρακτικός όρος $\langle H_1 \rangle_0$ είναι, λόγω των εξ. (6.107,3)

$$\langle H - H_0(\alpha) \rangle_0 = \langle \nu x^4 - \frac{1}{2} m\alpha^2 x^2 \rangle_0$$

$$= [\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\gamma n}]^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \nu x^4 - \frac{1}{2} m\alpha^2 x^2 | n \rangle_0 e^{-\gamma n} \qquad (6.160)$$

Εκφράζουμε τον τελεστή $x = (2m\alpha/\hbar)^{-1/2}(a + a^+)$ συναρτήσει των τελεστών δημιουργίας (a^+) και καταστροφής (a) αρμονικού ταλαντωτή [βλέπε π.χ. Ταμβάκη (1990)], οπότε βρίσκουμε την κβαντική μέση τιμή στην εξ. (6.160)

$$\langle n | \ldots | n \rangle_0 = \frac{3\nu}{2} \frac{\hbar^2(n^2 + n + 1/2)}{(m\alpha)^2} - \frac{1}{2}\hbar\alpha(n+1/2) \qquad (6.161)$$

Οι στατιστικές μέσες τιμές $\langle n \rangle_0$ και $\langle n^2 \rangle_0$ στην εξ. (6.160) υπολογίζονται ως εξής (Άσκηση):

$$\langle n \rangle_0 = \frac{\partial}{\partial(-\gamma)} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\gamma n} = (e^{\gamma} - 1)^{-1},$$

$$\langle n^2 \rangle_0 = \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial(-\gamma)} + \langle n \rangle_0^2 = \frac{e^{\gamma} + 1}{(e^{\gamma} - 1)^2} \qquad (6.162)$$

Αντικατάσταση των (6.159 + 162) στην ανισότητα (6.157) δίνει

$$\Phi(\alpha) = kT \ln (e^{\gamma/2} - e^{-\gamma/2}) +$$

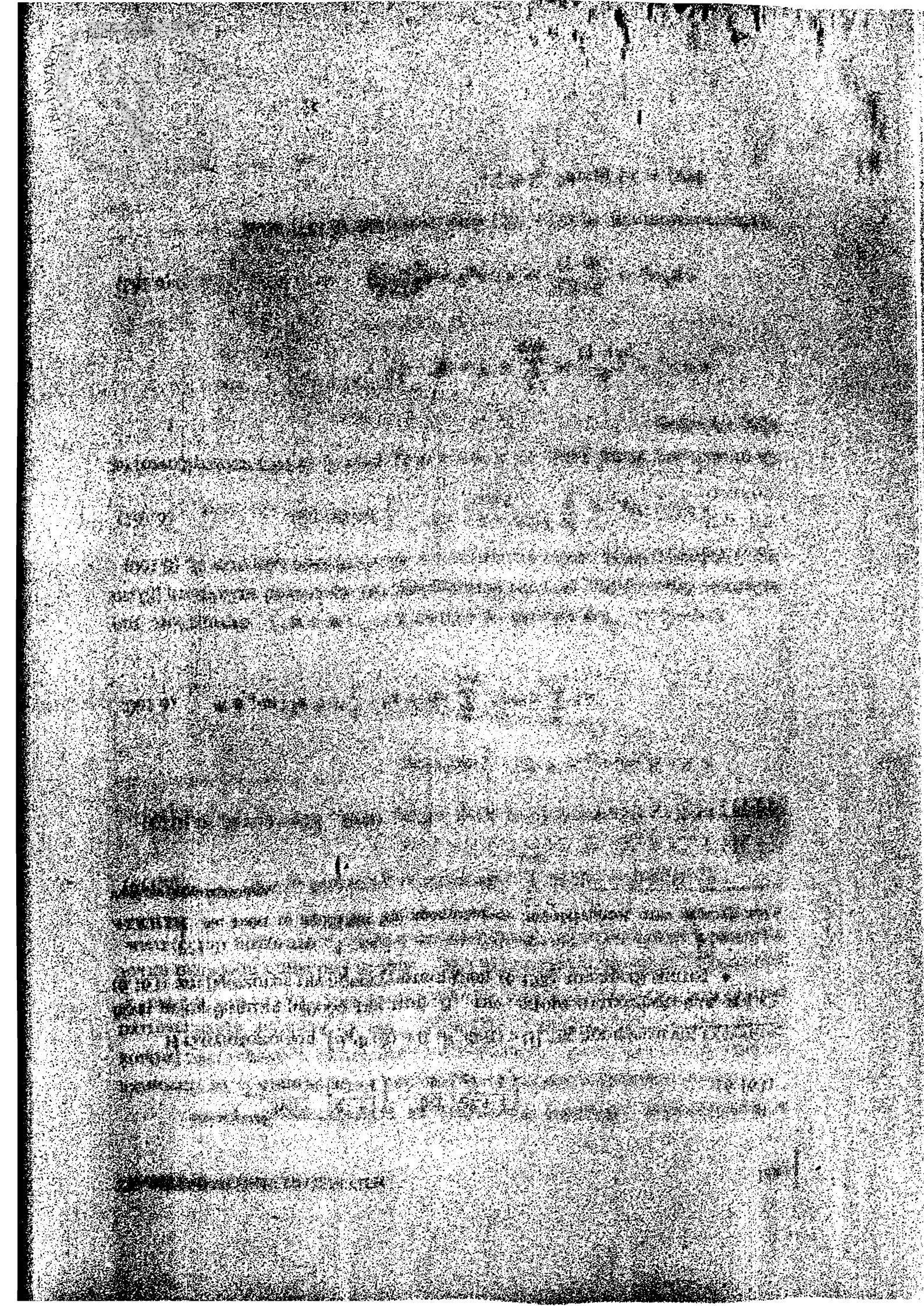
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$+\frac{3\nu\hbar^2}{4(m\alpha)^2}\left(\frac{e^{\gamma}+1}{e^{\gamma}-1}\right)^2 - \frac{\hbar\alpha}{4}\left(\frac{e^{\gamma}+1}{e^{\gamma}-1}\right) \qquad (6.163)$$

Η ελαχιστοποίηση $\{\partial_\alpha \Phi(\tilde{\alpha}) = 0, \partial^2{}_\alpha \Phi(\tilde{\alpha}) > 0\}$ της προηγούμενης έκφρασης δίνει με αριθμητική μέθοδο την τιμή $\tilde{\alpha}$, την οποία αντικαθιστούμε στη εξ. (6.163) και βρίσκουμε την προσεγγιστική λύση (6.158) του προβλήματος. ♦

ΑΣΚΗΣΗ. Να λυθεί το πρόβλημα του προηγούμενου παραδείγματος στην περιοχή πολύ υψηλών θερμοκρασιών.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ

7

ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Α. ΚΛΑΣΣΙΚΟ ΟΡΙΟ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

1. ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Θεωρούμε N ταυτοτικά μόρια τελείου κβαντικού αερίου (ΤΚβΑ) στο κυβικό δοχείο του Σχ.5.4 με περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Αμελούμε το σπιν για απλούστευση του ενδιάμεσου φορμαλισμού χωρίς βλάβη του τελικού συμπεράσματος (7.17).

Στην αναπαράσταση θέσης

$$\left\{ |\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N > \equiv |\vec{r}^N> : \int |\vec{r}^N> d^{3N} r <\vec{r}^N| = \mathbf{1}, \right.$$

$$\left. <\vec{r}^N|\vec{r}'^N> = \delta(\vec{r}^N - \vec{r}'^N) \right\} \qquad (7.1)$$

οι ιδιοσυναρτήσεις του Χαμιλτόνιου τελεστή του αερίου

$$\mathbf{H}_o = \mathbf{K} \equiv \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{\mathbf{p}}_j^2}{2m} \qquad (7.2)$$

είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Psi_p(\vec{r}^N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\vec{r}_1) & \psi_{p_1}(\vec{r}_2) & \ldots \psi_{p_1}(\vec{r}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_{p_N}(\vec{r}_1) & \psi_{p_N}(\vec{r}_2) & \ldots \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}_{\zeta=\pm 1} \tag{7.3}$$

Ο δείκτης p στο αριστερό μέλος της προηγούμενης έκφρασης εκπροσωπεί τους κβαντικούς αριθμούς $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N)$. Ισχύει η κβαντική συνθήκη (5.28) για κάθε μόριο. Άρα οι επιτρεπτές τιμές για το μέγεθος $L\vec{p}_j$ $(j = 1 \div N)$ είναι $h\,(n_{jx}, n_{jy}, n_{jz})$, όπου $n_{jx,y,z}$ = οποιοσδήποτε ακέραιος.

Οι ιδιοτιμές του τελεστή $\mathbf{H}_0 = \mathbf{K}$ είναι

$$\{K_p = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j^{\,2} : \; L\,p_{j\alpha}/h = \text{ακέραιος}, \;\; \alpha = x,y,z \;, \;\; j = 1 \div N \} \tag{7.4}$$

Η ενεργειακή ιδιοσυνάρτηση μορίου κβαντικής ορμής $\vec{p}_j$ στη θέση $\vec{r}_k$ είναι

$$\psi_{p_j}(\vec{r}_k) \equiv \langle \vec{r}_k \,|\, \vec{p}_j \rangle = (V)^{-1/2}\; e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_k} \;, \qquad \vec{k}_j = \vec{p}_j/\hbar \tag{7.5}$$

όπως απαιτεί η εξ. (5.27).

Ο δείκτης ζ στην έκφραση (7.3) παίρνει την τιμή +1 όταν τα ταυτοτικά μόρια είναι *μποζόνια*, ενώ για *φερμιόνια* παίρνει την τιμή -1. Το σύμβολο

$$\left| \begin{matrix} \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \end{matrix} \right|_\zeta \equiv \sum_{\mathbf{P}} \zeta^{\mathbf{P}} \prod_{j=1}^{N} \psi_{p_j}(\mathbf{P}\,\vec{r}_j) \tag{7.6}$$

δίνει για τα φερμιόνια τη γνωστή *ορίζουσα Slater* [βλέπε π.χ. Ταμβάκη (1990)], ενώ για τα μποζόνια την ονομαζόμενη *παραμένουσα* (permanent). Το σύνολο $\{\mathbf{P}\}$ των μεταθέσεων N διακρίσιμων αντικειμένων έχει N! μέλη. Όταν μία μετάθεση $\mathbf{P}$ μπορεί να πραγματοποιηθεί με άρτιο πλήθος εναλλαγών $\mathbf{P}_{(jk)}$, είναι άρτια, διαφορετικά είναι περιττή. Για άρτια $\mathbf{P}$ έχουμε εξ' ορισμού $\zeta^{\mathbf{P}} = 1$, $\forall\, \zeta$. Για περιττή $\mathbf{P}$ έχουμε $\zeta^{\mathbf{P}} = -1$ για φερμιόνια, $+1$ για μποζόνια.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

♦ **Παράδειγμα. Τέσσερα ταυτοτικά φερμιόνια**

Για $N = 4$ ταυτοτικά φερμιόνια το σύνολο $\{\mathbb{P}\}$ περιέχει $4! = 24$ μέλη, ένα από τα οποία είναι

$$\mathbb{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 3 & 2 & 4 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 4 & 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 3 & 2 & 1 & 4 \end{pmatrix} \equiv \mathbb{P}_{(14)} \cdot \mathbb{P}_{(13)} = \text{άρτια}$$

Άρα ισχύει εδώ $\mathbb{P}\vec{r}_1 = \vec{r}_3$, $\mathbb{P}\vec{r}_2 = \vec{r}_2$, $\mathbb{P}\vec{r}_3 = \vec{r}_4$, $\mathbb{P}\vec{r}_4 = \vec{r}_1$ και $\zeta^{\mathbb{P}} = +1$.♦

Αν κάνουμε τις στήλες γραμμές και τις γραμμές στήλες στην εξ. (7.3), η ισότητα δεν αλλάζει. Άρα ισχύει

$$\begin{vmatrix} \cdots \\ \cdots \end{vmatrix}_{\zeta} \equiv \sum_{\mathbb{P}} \zeta^{\mathbb{P}} \prod_{j=1}^{N} \psi_{\mathbb{P}p_j}(\vec{r}_j) \tag{7.7}$$

Η συνάρτηση επιμερισμού ενός ΤΚβΑ είναι, λόγω των εξ.(6.112,7.1,6.122)

$$Z_N = \mathrm{Tr}\,\varrho = \int d^{3N}r \langle \vec{r}^N | \varrho | \vec{r}^N \rangle = \Sigma_p{}' \int d^{3N}r \; |\Psi_p(\vec{r}^N)|^2 e^{-\beta K_p} \tag{7.8}$$

Το $\Sigma_p{}'$ αθροίζει ως προς τις *φυσικά* διακρίσιμες μικροκαταστάσεις $\{\vec{p}_j\}_\varphi$ του συστήματος. Αφού τα μόρια είναι ταυτοτικά, σε κάθε φυσική μικροκατάσταση $\{\vec{p}_j\}_\varphi$ αντιστοιχούν $N!$ *μαθηματικά* διακρίσιμες διατάξεις των N ορμών μέσα στην $\{\vec{p}_j\}_\varphi$. Άρα ισχύει

$$\Sigma_p{}' = \frac{1}{N!}\left(\Sigma_p \equiv \Sigma_{\vec{p}_1} \Sigma_{\vec{p}_2} \ldots \Sigma_{\vec{p}_N}\right) \tag{7.9}$$

χωρίς άλλο περιορισμό στα επιμέρους αθροίσματα του β΄ μέλους, πέραν της κβαντικής συνθήκης (5.28) για κάθε μόριο. Αντικατάσταση του αθροίσματος (7.9) στην (7.8) δίνει, λόγω των εξ. (7.3, 6)

$$Z_N = \frac{1}{N!}\Sigma_p \, e^{\beta K_p} \; \frac{1}{N!}\int d^{3N}r \sum_{\mathbb{P},\mathbb{P}'} \zeta^{\mathbb{P}}\zeta^{\mathbb{P}'} \prod_{j=1}^{N} [\psi^*_{p_j}(\mathbb{P}\vec{r}_j) \; \psi_{p_j}(\mathbb{P}'\vec{r}_j)] =$$



$$= \frac{1}{(N!)^2}\sum_p e^{\beta K_p} \int d^{3N}r \sum_{P,P'} \zeta^{P'\cdot P} \prod_{j=1}^{N} [\psi^*_{P'\cdot p_j}(P'\cdot P\vec{r}_j)\ \psi_{P'\cdot p_j}(\vec{r}_j)]$$

$$= \frac{1}{(N!)^2}\sum_p e^{\beta K_p} \int d^{3N}r \sum_{P,Q} \zeta^{Q} \prod_{j=1}^{N} [\psi^*_{p_j}(Q\vec{r}_j)\ \psi_{p_j}(\vec{r}_j)] \qquad (7.10)$$

Στη δεύτερη ισότητα χρησιμοποιήθηκε για τη μετάθεση P' η ισοδυναμία των εξ. (7.7)↔(7.6). Για κάθε P' και j η ορμή $P'\vec{p}_j$ είναι βωβός δείκτης στην (7.10) και αθροίζεται στο ίδιο φάσμα ιδιοτιμών (5.28) όπως η $\vec{p}_j$. Η παρατήρηση αυτή χρησιμοποιήθηκε στην τρίτη ισότητα της εξ. (7.10), καθώς και η ισοδυναμία του διπλού αθροίσματος ως προς (P, P') με το διπλό άθροισμα ως προς $(P, Q \equiv P'P)$. Το άθροισμα ως προς P στην τελευταία ισότητα της (7.10) διώχνει ένα παράγοντα $N!$ στον παρονομαστή, γιατί το β΄ μέλος εξαρτάται μόνον από την Q και όχι από την P. Μετά την απλοποίηση αυτή αλλάζουμε το "όνομα" $Q \to P$ και παίρνουμε λόγω της εξ. (7.4) και της ταυτότητας στην (7.9) :

$$Z_N = \frac{1}{N!}\sum_P \zeta^P \int d^{3N}r \prod_{j=1}^{N} [\Sigma_{\vec{p}_j} \langle \vec{r}_j | \vec{p}_j \rangle \langle \vec{p}_j | P\vec{r}_j \rangle \exp\{-\beta p_j^2/2m\}] \qquad (7.11)$$

Το άθροισμα ως προς $\vec{p}_j$ στην εξ. (7.11) είναι [λόγω της εξ. (6.122)] το στοιχείο πίνακα $\langle \vec{r}_j | \varrho_j | P\vec{r}_j \rangle$ που έχει υπολογισθεί για μακροσκοπικό όγκο V $(\to \infty)$ στην εξ. (6.121). Επομένως μπορούμε να γράψουμε

$$\Sigma_{\vec{p}_j} \langle \vec{r}_j | \vec{p}_j \rangle \langle \vec{p}_j | P\vec{r}_j \rangle \exp(-\beta p_j^2/2m) = \langle \vec{r}_j | \varrho_j | P\vec{r}_j \rangle$$

$$\approx h^{-3} \exp[-\pi(\vec{r}_j - P\vec{r}_j)^2/\lambda^2] \int d^3p_j \exp(-\beta p_j^2/2m)$$

$$\equiv h^{-3} f(\vec{r}_j - P\vec{r}_j) \int d^3p_j \exp(-\beta p_j^2/2m),$$

$$\lambda \equiv h(2\pi mkT)^{-1/2} = (V/Z_1)^{1/3} \qquad (7.12)$$



Στην τελευταία ισότητα χρησιμοποιήθηκε το αποτέλεσμα (6.40). Η παράμετρος λ είναι ουσιαστικά το θερμικό μήκος κύματος de Broglie (6.45΄). Αντικατάσταση της (7.12) στην έκφραση (7.11) δίνει

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_\Gamma d^{3N}r\, d^{3N}p\; e^{-\beta K_p} \sum_{\mathbb{P}} \zeta^{\mathbb{P}} \left[f(\vec{r}_1 - \mathbb{P}\vec{r}_1) \ldots f(\vec{r}_N - \mathbb{P}\vec{r}_N) \right] \qquad (7.13)$$

όπου Γ είναι ο κλασσικός χώρος των φάσεων της εξ. (2.8).

Η εξ. (7.13) ισχύει για ΤΚβΑ ταυτοτικών μποζονίων (ζ=1) ή φερμονίων (ζ=-1) στη μακροκατάσταση (T, V, N) για *κάθε* θερμοκρασία.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Θεωρείστε N = 2 ταυτοτικά άτομα. Να επαληθευτεί ότι η εξ. (7.10) οδηγεί στην έκφραση (7.11).

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχτεί ότι ισχύει

$$\langle \vec{r}^N | \varrho | \vec{r}'^N \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}} \zeta^{\mathbb{P}} \langle \vec{r}^N | \varrho_\Delta | \mathbb{P}\vec{r}'^N \rangle ,$$

όπου ο δείκτης Λ δηλώνει μόρια διακρίσιμα.

Η συμπεριφορά της συνάρτησης επιμερισμού (7.13) σε υψηλές θερμοκρασίες προκύπτει ως εξής. Το άθροισμα $\Sigma_{\mathbb{P}}$ περιέχει N! όρους. Ο όρος που αντιστοιχεί στη ταυτοτική μετάθεση $\mathbb{P} = 1$ είναι $[f(0)\, f(0) \ldots f(0)] = f^N(0) = 1$. Ο όρος που αντιστοιχεί σε *μία* εναλλαγή $\mathbb{P}_{(jk)}$ είναι

$$[f(0) \ldots f(0)\, f(\vec{r}_j - \vec{r}_k) f(0) \ldots f(0) f(\vec{r}_k - \vec{r}_j) f(0) \ldots f(0)] = [f(\vec{r}_j - \vec{r}_k)]^2$$

$$= \exp[-2\pi(\vec{r}_j - \vec{r}_k)^2/\lambda^2] << 1, \quad \text{για } \lambda << |\vec{r}_j - \vec{r}_k| \qquad (7.14)$$

Ταξινόμηση των διατάξεων $\mathbb{P}$ στο άθροισμα της (7.13) κατά αύξοντα αριθμό εναλλαγών οδηγεί στο θερμοκρασιακό ανάπτυγμα

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_\Gamma d^{3N}r \quad d^{3N}p\; e^{-\beta H_o} \left[1 + \zeta \sum_{j<k} f_{jk}^2 + \sum_{j,k,l} f_{jk}\, f_{jl}\, f_{kl} \pm \ldots \right] \qquad (7.15)$$

όπου $f_{jk} \equiv f(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$. Επομένως ο μέσος όρος της μεγάλης ανισότητας (7.14) αποδεικνύει και οξύνει το κριτήριο κλασσικότητας (6.44) :



$$\lambda \equiv h\,(2\pi mkT)^{-1/2} << < |\vec{r}_j - \vec{r}_k| > \qquad (7.16)$$

Όταν ισχύει η σχέση (7.16) τότε η εξ. (7.15) δίνει σε μηδενική κβαντική διόρθωση το ζητούμενο κλασσικό όριο ιδανικού αερίου

$$Z^{(0)}_N\,(TK\beta A) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int_\Gamma d^{3N}r\, d^{3N}p\; e^{-\beta H_o} = Z_N\,(T\tilde{K}\lambda A) \qquad (7.17)$$

Παρατηρούμε ότι τα μποζόνια έχουν το *ίδιο κλασσικό όριο* με τα φερμιόνια. Στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτεί το κριτήριο (7.16) είναι διαθέσιμες σχεδόν άπειρες μονοσωματιδιακές καταστάσεις $|i>$, οπότε ο μέσος όρος κατάληψης $\tilde{n}_i$ είναι για κάθε $|i>$ πολύ μικρότερος της μονάδας. Η απαγορευτική αρχή Pauli [εξ. (2.60)] χάνει τότε την ισχύ της και η κβαντική στατιστική καταλήγει στη στατιστική MB [σύγκρινε τις εξ. (7.17) ↔ (6.42,40)].

Το μόνο "υπόλειμμα" της κβαντικής στατιστικής στο κλασσικό επίπεδο είναι ο παράγοντας ταυτοτικότητας N! στην εξ. (7.17). Αυτός είναι ο (προ-κβαντικός!) παράγοντας Gibbs που συναντήσαμε στην §5.Γ.3.

2. ΠΡΩΤΗ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΔΙΟΡΘΩΣΗ

Σε πρώτη κβαντική διόρθωση η εξ. (7.15) γράφεται (Άσκηση) :

$$Z^{(1)}_N\,(TK\beta A) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int_\Gamma d^{3N}r\, d^{3N}p\; e^{-\beta H_o} \exp\Big(-\beta \sum_{j<k} \tilde{v}_{jk} \Big) \qquad (7.18)$$

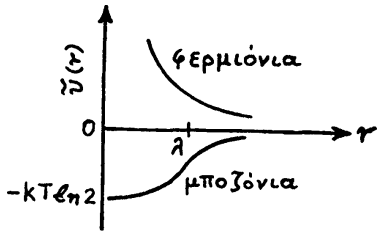
Το μέγεθος

$$\tilde{v}_{jk} \equiv -\,kT \ln\,(1 + \zeta f^2_{jk}) \qquad (7.19)$$

προσδιορίζει το κλασσικό ισοδύναμο της πρώτης κβαντικής διόρθωσης [$1+\zeta \Sigma f^2_{jk}$] στην έκφραση (7.15) και ονομάζεται καταχρηστικά *στατιστικό δυναμικό* μεταξύ των μορίων j και k. [Σύγκρινε τις εξ. (7.18, 25)].

Γραφική παράσταση των εξ. (7.19, 12) γίνεται στο Σχ.7.1. Για τα μποζόνια έχουμε "στατιστική έλξη", ενώ για τα φερμιόνια "στατιστική άπωση".

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 7.1. Το "στατιστικό δυναμικό" μεταξύ δύο ταυτοτικών μορίων εξαρτάται από το σπιν και τη θερμοκρασία.

3. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Όταν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων, η ιδανική Χαμιλτόνια H_0 συμπληρώνεται με τον όρο αλληλεπίδρασης U, και έχουμε για τους αντίστοιχους τελεστές : $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{U}$, όπου εν γένει $[\mathbf{H}_0 , \mathbf{U}] \neq 0$. Επομένως

$$e^{-\beta \mathbf{H}} = e^{-\beta(\mathbf{H}_0 + \mathbf{U})} \neq e^{-\beta \mathbf{H}_0}\, e^{-\beta \mathbf{U}} \tag{7.20}$$

Μας ενδιαφέρει το κλασσικό όριο $(\beta \to 0)$ και γι' αυτό χρησιμοποιούμε το ανάπτυγμα

$$e^{-\beta(\mathbf{H}_0 + \mathbf{U})} \equiv e^{-\beta \mathbf{H}_0}\; e^{-\beta \mathbf{U}}\; e^{\mathbf{C}_0}\; e^{\beta \mathbf{C}_1}\; e^{\beta^2 \mathbf{C}_2} \ldots \tag{7.21}$$

όπου $\mathbf{C}_0 . \mathbf{C}_1 . \mathbf{C}_2 \ldots$ είναι προσδιοριστέοι τελεστές.

Αφού η (7.21) είναι τελεστική ταυτότητα, πρέπει να ισχύει για κάθε β (στη γειτονιά του μηδενός). Για $\beta = 0 \Rightarrow \mathbf{1} = e^{\mathbf{C}_0} \Rightarrow \mathbf{C}_0 = \mathbf{0}$. Παραγωγίζουμε την (7.21) ως προς β μία, δύο,... φορές και μετά θέτουμε $\beta = 0$, οπότε προκύπτουν οι τιμές (Άσκηση) :

$$\mathbf{C}_0 = \mathbf{C}_1 = \mathbf{0}, \quad \mathbf{C}_2 = -\frac{1}{2}[\mathbf{H}_0, \mathbf{U}] \tag{7.22}$$

Για το πλήρες ανάπτυγμα βλέπε Wilcox (1967). Το μερικό ανάπτυγμα (7.21) δίνει στο κλασσικό όριο πραγματικού κβαντικού αερίου (ΠΚβΑ) :

$$e^{-\beta \mathbf{H}} \cong e^{-\beta \mathbf{H}_0}\; e^{-\beta \mathbf{U}}\; \exp\left\{-\frac{\beta^2}{2}[\mathbf{H}_0, \mathbf{U}]\right\} \approx e^{-\beta \mathbf{H}_0}\; e^{-\beta \mathbf{U}} \tag{7.23}$$

όπου αμελήθηκαν οι κβαντικές διορθώσεις αλληλεπίδρασης.

Η συνάρτηση επιμερισμού στην προσέγγιση (7.23) γίνεται



$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathbf{H}} \approx \mathrm{Tr}(e^{-\beta \mathbf{H}_0} \cdot e^{-\beta \mathbf{U}}) \qquad (7.24)$$

Οι ιδιοσυναρτήσεις (7.3) του $\mathbf{H}_0$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον υπολογισμό του ίχνους (Tr) γιατί αποτελούν μία ορθοκανονική βάση στον χώρο Hilbert*. Υποθέτουμε ότι η αλληλεπίδραση **U** δεν εξαρτάται από τις γενικευμένες ορμές, οπότε ακολουθούμε ακριβώς την ίδια διαδικασία [εξ. (7.8) ⇒ εξ. (7.17)] όπως στο ιδανικό αέριο. Απλά προσθέτουμε την ιδιοτιμή $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)$ στην ιδιοτιμή K_p του $\mathbf{H}_0$. Η αντίστοιχη της εξ. (7.17) για το πραγματικό κλασσικό αέριο (ΠΚλΑ) γίνεται

$$Z^{(0)}_N(\Pi K \beta A) = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int_\Gamma d^{3N}r\, d^{3N}p\; e^{-\beta(H_0 + U)} = Z_N(\Pi K \lambda A) \qquad (7.25)$$

Β. ΓΕΝΙΚΑ ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ

1. ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΟ ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Από την προηγούμενη παράγραφο [εξ.(7.25)] συμπεραίνουμε ότι για ένα κλασσικό σύστημα με f βαθμούς ελευθερίας $(q_1, q_2, \ldots, q_f)$ και Χαμιλτόνια $H = H(q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f) \equiv H(q, p)$, όπου p η γενικευμένη ορμή που αντιστοιχεί στη συντεταγμένη q, η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο των φάσεων είναι

$$\varrho_{\kappa\lambda}(q, p) = C \exp[-\beta H(q, p)], \quad C \propto Z^{-1}_{\kappa\lambda} \qquad (7.26)$$

Η κανονικοποίηση της πυκνότητας απαιτεί

$$1 = C \int_\Gamma d\Gamma \exp[-\beta H(q, p)], \quad d\Gamma = \prod_{j=1}^{f} dq_j\, dp_j \qquad (7.27)$$

Αν ξ είναι μία γενικευμένη θέση ή ορμή με την ιδιότητα $\partial_\xi H \neq 0$, θα είναι $d\Gamma = d\xi\, d\Gamma'$, όπου το στοιχείο $d\Gamma'$ *δεν* περιέχει το $d\xi$. Η συνθήκη (7.27) γράφεται

---

* Αυτό ισχύει για φερμιόνια σε κάθε θερμοκρασία, ενώ για μποζόνια μόνον όταν $n_i \leq 1$, πράγμα που ισχύει σε υψηλές θερμοκρασίες [Βλέπε π.χ. Negele (1988)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$1 = C \int d\Gamma' \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi\, e^{-\beta H} = \beta \int d\Gamma\, \varrho_{\kappa\lambda}\, \xi \frac{\partial H}{\partial \xi}$$

$$\equiv \beta < \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} >_{\kappa\lambda}, \quad \text{αν} \quad \xi \exp(-\beta H)\Big|_{\xi_1}^{\xi_2} = 0 \tag{7.28}$$

Από την εξ. (7.28) προκύπτει το *γενικευμένο θεώρημα ισοκατανομής*

$$< \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} >_{\kappa\lambda} = kT \tag{7.29}$$

που απεδείχθη από τον Tolman το 1918 [βλέπε Tolman (1979)] .

Η ικανή συνθήκη στη σχέση (7.28) ικανοποιείται κατά κανόνα στην πράξη. Αυτό συμβαίνει π.χ. για πραγματικό αέριο όταν τα όρια $\xi_{1,2}$ καθορίζονται από τα τοιχώματα του δοχείου, γιατί εκεί η Χαμιλτόνια απειρίζεται, όπως στο Σχ. 2.1 (α). Αν ξ είναι καρτεσιανή ορμή, τότε $\xi_{1,2} \to \pm\infty$ και η κινητική ενέργεια απειρίζεται, άρα ισχύει πάλι το γενικευμένο θεώρημα ισοκατανομής.

2. ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Αν η μεταβλητή $\xi \in [\xi_1, \xi_2]$ εμφανίζεται μόνον τετραγωνικά στη Χαμιλτόνια,

$$H = A\xi^2 + H' : \partial_\xi A = \partial_\xi H' = 0, \quad \xi \exp(-\beta H) \to 0 \text{ για } \xi \to \xi_{1,2} \tag{7.30}$$

το θεώρημα (7.29) παίρνει τη γνωστή έκφραση

$$< A\xi^2 >_{\kappa\lambda} = \frac{1}{2} kT \tag{7.31}$$

Το *θεώρημα ισοκατανομής* (7.31) χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Boltzmann το 1871. Μιά μεταβλητή ξ (θέση ή ορμή) που εμφανίζεται στη Χαμιλτόνια όπως στην εξ. (7.30), προσφέρει $kT/2$ στη μέση ενέργεια του συστήματος και ονομάζεται μερικές φορές (ιδίως στην παλαιότερη βιβλιογραφία) *θερμοδυναμικός βαθμός ελευθερίας*. Η έννοια αυτή δεν ταυτίζεται προφανώς με την έννοια "μηχανικός βαθμός ελευθερίας".

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΧΥΡΟΤΗΤΑΣ

Έστω θερμικό κλασσικό σύστημα $\Sigma_{κλ}(T)$ με M γενικευμένες συντεταγμένες που ικανοποιούν την ικανή συνθήκη (7.28). Θα έχουμε, λόγω των εξ. (2.4, 7.29) :

$$V \equiv -\sum_{n=1}^{M} < q_n \frac{\partial H}{\partial q_n} >_{κλ} = \sum_{n=1}^{M} < q_n \dot{p}_n >_{κλ} = -MkT \qquad (7.32)$$

Το μέγεθος V λέγεται *ισχυρότητα* (virial) του συστήματος.

Για ένα αέριο με N μόρια χωρίς δομή έχουμε M = 3N, όσες οι καρτεσιανές συντεταγμένες των μορίων. Το θεώρημα ισχυρότητας (7.32) γίνεται σε αυτή την περίπτωση

$$\sum_{j=1}^{N} < \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j >_{κλ} = -3NkT \qquad (7.33)$$

όπου $\vec{F}_j$ είναι η δύναμη που δρα πάνω στο μόριο j.

Γ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. ΝΟΜΟΣ DULONG-PETIT

Οι γενικευμένες θέσεις και ορμές της Χαμιλτόνιας (5.44) αρμονικών ταλαντώσεων κρυστάλλου ικανοποιούν τις προϋποθέσεις του θεωρήματος ισοκατανομής (7.31). Άρα ισχύει

$$< H_{ΑΠ} >_{κλ} = U_o + 3NkT \Rightarrow C_v = 3Nk \qquad (7.34)$$

Στον ίδιο νόμο είχαμε καταλήξει νωρίτερα [βλέπε εξ. (6.83)] στο κλασσικό όριο $T >> \theta_D$ της κβαντικής στατιστικής έκφρασης (6.82) στο μοντέλο Debye.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Θεωρούμε ένα διατομικό μόριο αποτελούμενο από διαφορετικά άτομα, όπως το CO. Αν η θερμική διέγερση των περιστροφικών και ταλαντωτικών βαθμών ελευθερίας δεν είναι υπερβολική (και οπωσδήποτε $T \leq 10.000\ ^{o}K$, για να υπάρχει μοριακός δεσμός) μπορούμε να προσεγγίσουμε τη Χαμιλτόνια του μορίου :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \left(\frac{p_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{p_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2\theta} \right) + \left[\frac{p_r^2}{2\mu} + u(r) \right] \qquad (7.35)$$

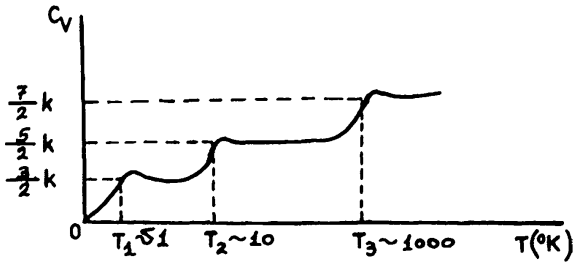
με το ανάπτυγμα

$$H \approx H_{\mu\varepsilon\tau} + (H_{\pi\varepsilon\rho}) + [H_{\tau\alpha\lambda}] \qquad (7.36)$$

Στην έκφραση (7.35) $\vec{P}$ είναι η ορμή του κέντρου μάζας (M) του μορίου, μ είναι η ανηγμένη μάζα των δύο ατόμων που κινείται με σφαιρικές συντεταγμένες (r,θ,φ) ως προς το M, και με αντίστοιχες γενικευμένες ορμές $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$. Αν αμεληθεί η επίδραση των φυγοκεντρικών δυνάμεων στην ταλάντωση (κυκλικής συχνότητας ω) καθώς και η επίδραση των ταλαντωτικών παραμορφώσεων στη ροπή αδράνειας I, οι τρεις όροι της έκφρασης (7.36) προκύπτουν από την προσέγγιση :

$$H \approx \frac{\vec{P}^2}{2M} + \left(\frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2\theta} \right) + \left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_o)^2) \right] \qquad (7.37)$$

Αντικατάσταση της Χαμιλτόνιας (7.37) στις εξ. $[(7.25)|_{N=1}$, (6.25)] δίνει την ειδική θερμοχωρητικότητα $c_V = \partial_T \bar{E}_1|_V$ ιδανικού διατομικού αερίου στο κλασικό αέριο. Το μέγεθος αυτό παρουσιάζεται ποιοτικά στο Σχ. 7.2.



Σχήμα 7.2. Ποιοτικό γράφημα της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο ιδανικού διατομικού αερίου.

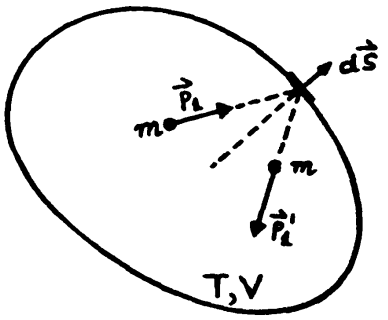
Στην περιοχή $T_1 \leq T \leq T_2$ η θερμική ενέργεια διεγείρει μόνον τη μεταφορική κίνηση του μορίου ($H_{\mu\varepsilon\tau}$) με τρεις θερμοδυναμικούς βαθμούς

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ελευθερίας. Άρα $(c_v)_{μετ} \approx 3k/2$. [Αμελείται πιθανή μετατροπή του αερίου σε υγρό]. Στην περιοχή $T_2 \leq T \leq T_3$ διεγείρονται και οι δυό περιστροφικοί θερμοδυναμικοί βαθμοί ελευθερίας, οπότε $c_V (T_2 \leq T \leq T_3) \approx 5k/2$. Στη θερμοκρασιακή ζώνη $T_3 \leq T \leq 10.000\ ^oK$ έχει διεγερθεί και ο μηχανισμός ταλάντωσης με δύο θερμοδυναμικούς βαθμούς ελευθερίας, οπότε ισχύει $c_v (T_3 \leq T \leq 10.000\ ^oK) \approx 7k/2$. Για μια λεπτομερή μελέτη του θέματος βλέπε **Landau (1980)**.

3. ΙΣΧΥΡΟΤΗΤΑ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Στο Σχ.7.3 παρουσιάζεται η κινηματική ελαστικής σύγκρουσης ενός μορίου με τα τοιχώματα δοχείου μακροσκοπικού όγκου V υπό θερμοκρασία T. Στον ίδιο όγκο κινούνται κι άλλα N-1 μόρια. Θεωρούμε ΤΚλΑ (ή ΤΚλΑ), οπότε η μόνη δύναμη $\vec{F}_j$ στην εξ. (7.33) προέρχεται από την επιφάνεια $S(V)$ του δοχείου.



Σχήμα 7.3. Κινηματική της ελαστικής σκέδασης μορίου από τα τοιχώματα περιέχοντος δοχείου.

Κατά μέσον όρο, η δύναμη ανά μόριο που εξασκεί το στοιχείο επιφάνειας $d\vec{S}$ είναι $-\bar{P}d\vec{S}/N$, όπου $\bar{P}$ η μέση πίεση του αερίου. Άρα η ισχυρότητα είναι

$$V_{ΤΚλΑ} = \sum_{j=1}^{N} \langle \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j \rangle_{κλ} = -\bar{P} \oint_{S(V)} \vec{r} \cdot d\vec{S} \qquad (7.38)$$

Από το γνωστό θεώρημα Gauss έχουμε

$$\oint_{S(V)} \vec{r} \cdot d\vec{S} = \int_V (\vec{\nabla} \cdot \vec{r})\, dV = 3V \qquad (7.39)$$

γιατί $\vec{\nabla} \cdot \vec{r} = \partial_x x + \partial_y y + \partial_z z = 3$. Το θεώρημα ισχυρότητας (7.33) δίνει τότε τη γνωστή καταστατική εξίσωση

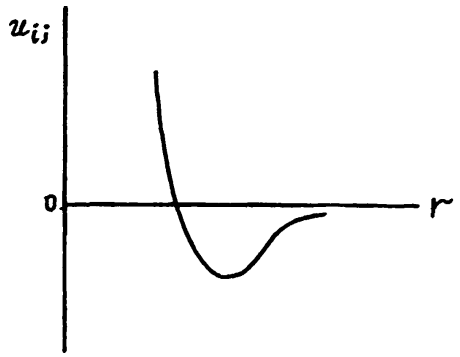
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\bar{P}V = NkT \tag{7.40}$$

4. ΙΣΧΥΡΟΤΗΤΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Υποθέτουμε ότι τα N μόρια του αερίου αλληλεπιδρούν κατά ζεύγη μέσω ενός κεντρικού δυναμικού τύπου Lennard-Jones [βλέπε Σχ.7.4]

$$u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv u_{ij}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] : \ \varepsilon,\sigma = \text{θετικές σταθ.} \tag{7.41}$$



Σχήμα 7.4. Μοριακό δυναμικό τύπου Lennard-Jones.

Η Χαμιλτόνια είναι

$$H_{\Pi K\Lambda A} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u_{ij} \tag{7.42}$$

Κάθε μόριο δέχεται δύναμη

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{\text{τοιχ}} + \sum_{j=1}^{N} \vec{F}_{ij}\Big|_{j\neq i} \tag{7.43}$$

όπου $\vec{F}_i^{\text{τοιχ}}$ είναι η δύναμη λόγω τοιχώματος (βλέπε προηγούμενη παράγραφο) και $\vec{F}_{ij}$ είναι η δύναμη που εξασκεί στο μόριο i το μόριο j. Συνεπώς η ισχυρότητα είναι, λόγω των εξ. (7.32,43)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$V_{\Pi K\lambda A} = \sum_{i=1}^{N} <\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i>_{\kappa\lambda} = V_{TK\lambda A} + \sum_{i<j} <\vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ij} + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{ji}>_{\kappa\lambda} \qquad (7.44)$$

Από τους γνωστούς νόμους της μηχανικής του Νεύτωνα έχουμε

$$\vec{F}_{ji} = -\vec{F}_{ij} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial r} \hat{r}_{ij}, \quad \hat{r}_{ij} \equiv r^{-1}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \qquad (7.45)$$

Οι εξ. (7.44, 45, 38, 39, 33) δίνουν στο μακροσκοπικό όριο την καταστατική εξίσωση του πραγματικού αερίου

$$\tilde{P}V = NkT - \frac{N^2}{6} < r \frac{\partial u}{\partial r} >_{\kappa\lambda} \qquad (7.46)$$

Σημειώστε ότι ο αριθμός ζευγών μορίων είναι $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ για $N >> 1$.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ

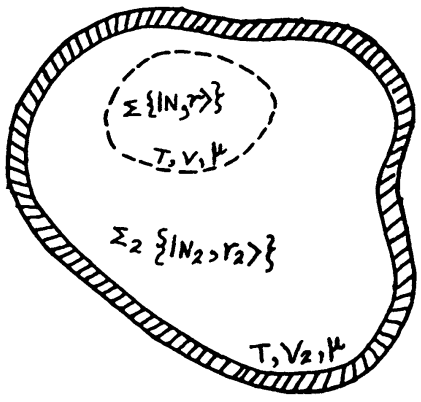
8

ΑΝΟΙΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Α. ΚΑΤΑΝΟΜΗ GIBBS

1. ΜΕΓΑΛΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

Το μελετώμενο σύστημα Σ $\{|N,r>\}$ διαχωρίζεται από το περιβάλλον Σ_2 $\{|N_2,r_2>\}$ με ένα θερμικό και πορώδες διάφραγμα που επιτρέπει την ανταλλαγή



Σχήμα 8.1. Στατιστικομηχανική ανάλυση απλού ανοικτού συστήματος Σ σε θερμοδυναμική ισορροπία με το περιβάλλον Σ_2.

θερμικής ενέργειας και μορίων [Βλέπε Σχ.8.1]. Το σύνθετο σύστημα $\Sigma+\Sigma_2 = \Sigma_o$ $\{|N,r; N_2,r_2>\}$ είναι απομονωμένο και βρίσκεται σε κατάσταση ΘΙ. Άρα ισχύουν οι περιορισμοί [βλέπε εξ. (5.2)]

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$E_{Nr} + E_{N_2 r_2} = E_o\,, \quad V+V_2 = V_o\,, \quad N+N_2 = N_o,$$

$$p_{N,r;\,N_2,r_2} = \Omega_o^{-1}(E_o, V_o, N_o) \tag{8.1}$$

Το περιβάλλον Σ_2 βρίσκεται στη μακροκατάσταση ισορροπίας (T, V_2, μ) και δρα σαν τεράστιο ρεζερβουάρ (= δεξαμενή) ύλης και θερμικής ενέργειας για το Σ. Το σύστημα Σ μακροσκοπικά βρίσκεται στην κατάσταση ΘΙ (T, V, μ), ενώ μικροσκοπικά περιγράφεται για κάθε N από τη Χαμιλτόνια H_N και ενδέχεται να βρεθεί σε οποιαδήποτε ιδιοκατάσταση $|N,r>$ του κυρίαρχου τελεστή $\mathbf{H}_N$, όπου

$$\mathbf{H}_N\,|\,N, r> \;=\; \varepsilon_{Nr}\,|\,N, r> \tag{8.2}$$

Η πιθανότητα p_{Nr} να βρεθεί το Σ στην κβαντική κατάσταση $|N,r>$, άσχετα από την επιτρεπτή μικροκατάσταση $|\,N_2, r_2>$ στην οποία μπορεί να βρεθεί το Σ_2, είναι λόγω των εξ. (8.1),

$$p_{Nr} = \sum_{N_2,r_2} p_{N,r;N_2,r_2} = \frac{\Omega_2(E_2 = E_o - E_{Nr},\, V_2,\, N_2 = N_o - N)}{\Omega_o\,(E_o, V_o, N_o)} \tag{8.3}$$

Για δεδομένη μικροκατάσταση $|N, r>$ το Σ_2 έχει σταθερή ενέργεια $E_o - \varepsilon_{Nr}$, σταθερό όγκο V_2, σταθερό αριθμό μορίων $N_o - N$ και στατιστικό βάρος [βλέπε εξ. (5.9)] :

$$\Omega_2\,(\,E_o - \varepsilon_{Nr},\, V_2,\, N_o - N) \;=\; \exp\,[\,k^{-1}\,S_2\,(E_o - \varepsilon_{Nr},\, V_2,\, N_o - N)] \tag{8.4}$$

Όπως για το θερμικό σύστημα της § 6.A.1, αναπτύσσουμε κατά Taylor την εντροπία στην εξ. (8.4), χρησιμοποιώντας τη χαρακτηριστική ιδιότητα ενός ρεζερβουάρ ύλης και ενέργειας

$$|\,\varepsilon_{Nr}\,| << E_o\,, \quad N << N_o\,, \qquad \forall\;|\,N, r>\,:\, p_{Nr} \neq 0 \tag{8.5}$$

Χρήση των στατιστικών ορισμών (5.14), οδηγεί στην *κατανομή Gibbs* για απλό ανοικτό σύστημα (ρευστό)

$$p_{Nr}\,(T,V,\mu) \;=\; \frac{\exp\{-\beta[\varepsilon_{Nr}(V) - \mu N]}{\Xi\,(T,V,\mu)} \tag{8.6}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το μέγεθος

$$\Xi\,(T,V,\mu) \equiv \sum_{N,r} e^{-\beta(E_{Nr}-\mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N\, Z(T,V,N) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})} \qquad (8.7)$$

είναι η *μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού.* Η παράμετρος $z \equiv e^{\beta\mu}$ λέγεται απόλυτη δραστικότητα ή *πτητικότητα.* Ο Ερμιτιανός τελεστής **N** έχει ιδιοτιμές* τους μη αρνητικούς ακέραιους αριθμούς N. Η έκφραση (8.6) είναι γνωστή και ως *μεγαλοκανονική κατανομή.*

Μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ένα ανοικτό σύστημα Σ(T,V,μ) από μιά αντιπροσωπευτική *μεγαλοκανονική συλλογή* που αποτελείται από *N* πανομοιότυπα συστήματα. Τα μέλη της συλλογής κατανέμονται στις μικροκαταστάσεις του Σ(T,V,μ) σε ποσοστά (ν_{Nr}/N) που τείνουν στην μεγαλοκανονική κατανομή (8.6) όταν $N \to \infty$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθεί η κατανομή Gibbs με τη μέθοδο *μεγιστοποίησης της εντροπίας,* υπο συνθήκες :

$$\sum_{N,r} p_{Nr} = 1, \quad \sum_{N,r} \varepsilon_{Nr}\, p_{Nr} \equiv \bar{E} = \text{σταθ.}, \quad \sum_{N,r} N\, p_{Nr} \equiv \bar{N} = \text{σταθ.}$$

Πώς προσδιορίζονται οι πολλαπλασιαστές Lagrange ;

ΑΣΚΗΣΗ 2. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της προηγούμενης άσκησης, βρείτε τη "γενικευμένη κατανομή Gibbs" $\{p_j\}$, όταν ισχύουν οι συνθήκες :

$$\sum_j p_j = 1\,, \quad \sum_j X_j\, p_j \equiv \bar{X} = \text{σταθ.}\,, \quad \sum_j Y_j\, p_j \equiv \bar{Y} = \text{σταθ.}$$

όπου p_j είναι η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στην κατάσταση $|j\rangle$ και X,Y είναι τυχαίες εκτατικές μεταβλητές του συστήματος.

---

* Βλέπε Παρτ. Γ για την αναπαράσταση των τελεστών **H**, **N** στον χώρο Fock. Μια σημαντική ιδιότητα είναι: $[\mathbf{H}, \mathbf{N}] = \mathbf{0}$ που οδηγεί στην τελεστική παραγοντοποίηση $\exp\{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})\} = \exp\{-\beta\mathbf{H}\} \cdot \exp\{\beta\mu\mathbf{N}\}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Αντικατάσταση της κατανομής Gibbs (8.6) στη γενική έκφραση της στατιστικής εντροπίας (5.7) δίνει

$$S = k\beta \bar{E} - k\beta\mu\bar{N} + k \ln \Xi \tag{8.8}$$

όπου $\bar{E}$, $\bar{N}$ είναι οι μέσες τιμές :

$$\bar{E} = \sum_{N,r} \varepsilon_{Nr}\, p_{Nr} = \mathrm{Tr}\, \mathbf{H} e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu N)}, \quad \bar{N} = \sum_{N,r} N\, p_{Nr} = \mathrm{Tr}\, \mathbf{N} e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu N)} \tag{8.9}$$

Σύγκριση της (8.8) με τον κλασσικό θερμοδυναμικό ορισμό (3.104) του μεγάλου δυναμικού J, υποβάλλει τον εξής ορισμό για το *στατιστικό μεγάλο δυναμικό*

$$J \equiv -kT \ln \Xi(T,V,\mu) \tag{8.10}$$

ΑΣΚΗΣΗ. Να αποδειχθεί ότι οι θερμοδυναμικές σχέσεις (3.106) επαληθεύονται από τα μεγαλοκανονικά στατιστικά μεγέθη

$$S \equiv -\partial_T J\,|_{V,\mu}, \quad \bar{P} = -\partial_V J\,|_{T,\mu}, \quad \bar{N} = -\partial_\mu J\,|_{T,V} \tag{8.11}$$

3. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ

Όσον αφορά τις ενεργειακές διακυμάνσεις ανοικτού συστήματος ισχύουν προφανώς οι ανάλογες των θερμικών σχέσεων (6.85, 87, κ.λ.π)

$$\bar{E} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial(-\beta)}\Big|_{V,z}, \qquad (\Delta E)^2 = \frac{\partial \bar{E}}{\partial(-\beta)}\Big|_{V,z} = kT^2 C_{V,z} \tag{8.12}$$

Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται τώρα στις *διακυμάνσεις του αριθμού* N των συστατικών του συστήματος. Όπως η θερμοκρασία προσδιορίζει μόνο τη μέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τιμή της ενέργειας θερμικού συστήματος και όχι τις ιδιοτιμές ε_{Nr}, έτσι και το χημικό δυναμικό ρυθμίζει σε κάθε θερμοκρασία τη μέση τιμή $\bar{N}$ και όχι τις ιδιοτιμές N.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Το ζεύγος $(-\beta, \varepsilon_{Nr})$ έχει μαθηματικά ισοδύναμη θέση στη μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού (8.6) με το ζεύγος $(\beta\mu = \ln z, N)$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Με βάση την προηγούμενη παρατήρηση να αποδειχθούν οι εκφράσεις

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z}\Big|_{T,V} , \qquad (\Delta N)^2 = \frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln z}\Big|_{T,V} \tag{8.13}$$

και η αναδρομική σχέση

$$(\Delta N)^{n+1} = \frac{\partial}{\partial \ln z}(\Delta N)^n + n(\Delta N)^{n-1}\frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln z} , \qquad n \geq 1 \tag{8.14}$$

Με την ίδια τεχνική μελετάμε και *μεικτές* διακυμάνσεις [βλέπε π.χ. Finkelstein (1969), Ma (1985)] όπως

$$\langle \Delta E \cdot \Delta N \rangle \equiv \langle (E-\bar{E}) \cdot (N-\bar{N}) \rangle = \langle E \cdot N \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle \tag{8.15}$$

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί ότι ισχύει

$$\langle \Delta E \cdot \Delta N \rangle = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial(\beta\mu)\,\partial(-\beta)} \tag{8.16}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3. Να αποδειχθεί η ανισότητα

$$\langle \Delta E^2 \rangle \langle \Delta N^2 \rangle \geq \langle \Delta E \cdot \Delta N \rangle^2 \tag{8.17}$$

[Λύση. Από τον γενικό ορισμό μέσης τιμής έχουμε $(\Delta E)^2 \equiv \sum_k \Delta E_k^2 p_k \equiv \sum_k V_k^2$, όπου $k \leftrightarrow (N, r)$ και $V_k \equiv \Delta E_k \sqrt{p_k}$. Αν $U_k \equiv \Delta N_k \sqrt{p_k}$, όμοια ισχύει $(\Delta N)^2 = \sum_k U_k^2$ και $\langle \Delta E \cdot \Delta N \rangle \equiv \sum_k \Delta E_k \cdot \Delta N_k\, p_k = \sum_k V_k U_k$. Η προς απόδειξη σχέση μετατρέπεται τότε στη γνωστή διανυσματική *ανισότητα Schwartz*: $\sum_k V_k^2 \cdot \sum_k U_k^2 \geq (\sum_k V_k U_k)^2$].



Β. ΙΔΑΝΙΚΑ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1. ΕΙΔΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

Υποθέτουμε τώρα ότι το μελετώμενο ιδανικό κβαντικό σύστημα Σ(T,V,μ) αποτελείται από πολλά ταυτοτικά σωματίδια σε μακροσκοπικό κυβικό δοχείο ακμής L, όπως στο Σχ.5.4. Τοποθετούμε πρώτα *ένα* σωματίδιο στον κύβο. Λύνουμε την εξίσωση Schrödinger (2.27) υπο περιοδικές συνοριακές συνθήκες (5.26) και βρίσκουμε τις μονοσωματιδιακές ιδιοσυναρτήσεις (5.27) με προβολή σπιν $\hbar s_z$ κατά τον άξονα $\hat{z}$ και ιδιοτιμές ενέργειας (5.28). Τα ιδανικά ταυτοτικά σωματίδια θα κατανεμηθούν στις μονοσωματιδιακές καταστάσεις

$$\{ |i\rangle \equiv |\vec{k}, s_z\rangle , \quad s_z = -s, -s+1, ..., s = \text{σπιν} \} \tag{8.18}$$

με αριθμούς κατάληψης $\{n_i\}$ – βλέπε εξ. (2.60).

Η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού (8.7) γίνεται

$$\Xi(T,V,\mu) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\mathbf{K}-\mu\mathbf{N})} \tag{8.19}$$

όπου **K** είναι ο τελεστής κινητικής ενέργειας (7.2) του συστήματος. Είναι πολύ βολικό να υπολογίσουμε το ίχνος (Tr) στην αναπαράσταση αριθμών κατάληψης στον χώρο Fock (βλέπε Παραρτ. Γ), αφού οι τελεστές $\mathbf{H}_o = \mathbf{K}$ και **N** είναι διαγώνιοι σε αυτή την αναπαράσταση. Η εξ. (8.19) παίρνει τότε τη γενική μορφή

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{n_0=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_i=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \xi\{n_i\}$$

$$\cdot \exp\Big\{-\beta \Big[\sum_{i=0}^{\infty} n_i (\varepsilon_i - \mu)\Big]\Big\} \tag{8.20}$$

όπου $\varepsilon_i = (\hbar k_i)^2/2m$ είναι η μονοσωματιδιακή ενέργεια στην κατάσταση (8.18). Οι ιδιοτιμές των τελεστών **K**, **N** είναι

$$K\{n_i\} = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i n_i , \quad N\{n_i\} = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \tag{8.21}$$


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Με εξαίρεση τη στατιστική Maxwell-Boltzmann, ο παράγοντας $\xi\{n_i\}$ δίνει το πλήθος των μικροκαταστάσεων $\{Nr\}$ του ιδανικού συστήματος που αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη επιλογή αριθμών κατάληψης $\{n_i\}$ και εξαρτάται από το είδος της στατιστικής.

i. ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΟΤΗΤΑ ΘΕΣΕΩΣ

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται κβαντικά συστήματα όπως ο ιδανικός παραμαγνήτης σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο **B**, που μελετήσαμε ως απομονωμένο σύστημα στην §5.Γ.1 για σπιν $s = 1/2$, και ως θερμικό σύστημα στην §6.Γ.1 για οποιαδήποτε τιμή σπιν. Κάθε σωματίδιο είναι διακρίσιμο λόγω πλεγματικής θέσεως και η μονοσωματιδιακή κατάσταση (8.18) προσδιορίζεται μόνον από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό σπιν s_z.

Ο στατιστικός παράγοντας ξ είναι σε αυτή την περίπτωση

$$\xi_{\Delta}(n_{-s}, n_{-s+1},....,n_s) = \frac{(n_{-s} + n_{-s+1} + ... + n_s)!}{n_{-s}!\, n_{-s+1}! \,...\, n_s!} \tag{8.22}$$

όπου n_{s_z} είναι ο αριθμός σωματιδίων στην κατάσταση μαγνητικού προσανατολισμού σπιν $|s_z>$. Η εξ. (8.22) δίνει το πλήθος των μικροκαταστάσεων $|s_z^{(1)}, s_z^{(2)},..., s_z^{(N)} > \equiv |\, Nr >$ του παραμαγνήτη που έχουν n_{-s} σπιν με προσανατολισμό $s_z = -s$, n_{-s+1} σπιν με προσανατολισμό $s_z = -s+1,...,$ n_s σπιν με προσανατολισμό $s_z = s$. Σύμφωνα με την εξ. (8.21) ισχύει

$$n_{-s} + n_{-s+1} +....+ n_s = N \tag{8.23}$$

Σε αντίθεση με τη συνάρτηση επιμερισμού (6.35), η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού (8.20) γι' αυτό το σύστημα υπολογίζεται πολύ δύσκολα λόγω της μορφής του αριθμητή στην έκφραση (8.22).

ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL – BOLTZMANN

Εδώ πρόκειται για τη στατιστική τελείου ημικλασσικού αερίου της §5.Γ.3. Η στατιστική αυτή ισχύει στο κλασσικό όριο ιδανικού αερίου μποζονίων ή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φερμιονίων, όπως απεδείχθη στην §7.A.1. Από τις εκφράσεις (8.7,20), (7.17) και (6.41, 40) προκύπτει

$$\xi_{MB} = (\prod_i n_i!)^{-1} \leftrightarrow \xi_\Delta / N! \qquad (8.24)$$

Είναι σαν να έχουμε στατιστική διακρισιμότητας (8.22) χωρίς το πολύπλοκο παραγοντικό στον αριθμητή.

iii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ BOSE – EINSTEIN

Σε τέλειο κβαντικό αέριο μποζονίων κάθε συγκεκριμένη επιλογή αριθμών κατάληψης $(n_0,n_1,n_2,...)$ αντιστοιχεί αμφιμονοσήμαντα σε *μία* μικροκατάσταση $|n_0,n_1,...>$ του αερίου στον χώρο Fock. Άρα ισχύει

$$\xi_{BE} (\{n_i\}) = 1 \qquad (8.25)$$

Κάθε αριθμός κατάληψης μπορεί να πάρει οποιαδήποτε από τις ακέραιες τιμές :

$$n_i |_{BE} = 0, 1, 2,... \qquad (8.26)$$

iv. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI – DIRAC

Για ιδανικό αέριο φερμιονίων έχουμε, όπως στην εξ. (8.25) :

$$\xi_{FD} (\{n_i\}) = 1 \qquad (8.27)$$

Όμως κάθε αριθμός κατάληψης δεν μπορεί να υπερβεί τη μονάδα, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Άρα για κάθε $|i>$ ισχύει

$$n_i |_{FD} = 0, 1 \qquad (8.28)$$

Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ώστε να ισχύει κατά μέσον όρο

$$\bar{n}_i << 1 \qquad (8.29)$$

για κάθε $|i>$ με $p_i \neq 0$, οι αντίστοιχοι αριθμοί κατάληψης θα είναι $n_i = 0$ ή 1 ανεξάρτητα του είδους της στατιστικής. Άρα θα έχουμε τότε

$$\xi_{MB} \approx \xi_{BE} = \xi_{FD} = 1 \qquad (8.30)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συμπεραίνουμε ότι οι δυό γνήσια κβαντικές στατιστικές έχουν *κοινό κλασσικό όριο* τη στατιστική MB.

2. ΑΕΡΙΟ MAXWELL - BOLTZMANN

Αντικατάσταση της εξ. (8.24) στη γενική έκφραση (8.20) δίνει

$$\Xi_{MB}(T,V,\mu) = \prod_i \Big[\sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} (t_i)^{n_i} \Big]$$

$$= \prod_i e^{t_i} \equiv \prod_i \Xi_i^{(MB)}, \qquad t_i \equiv \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)] \tag{8.31}$$

Στο κλασσικό όριο, που ισχύει φυσιολογικά η στατιστική MB, είναι $\xi_{MB} \approx 1$, η μικροκατάσταση του αερίου γίνεται τότε $|\, Nr >_{MB} \approx |n_0, n_1, n_2, ...>$, και η κατανομή Gibbs (8.6, 7, 21) δίνει, λόγω της εξ. (8.31) :

$$p^{(MB)}_{n_0,n_1,....,n_\infty} = \prod_i p_i^{(MB)}(n_i), \quad p_i^{(MB)}(n_i) \equiv t_i^{n_i} / \Xi_i^{(MB)} \tag{8.32}$$

Το μέγεθος $p_i^{(MB)}(n_i)$ δίνει την πιθανότητα κατάληψης της κατάστασης $|i>$ από n_i σωματίδια του αερίου MB, άσχετα από το τι γίνεται στις άλλες καταστάσεις $\{|j \neq i>\}$. Η ιδιότητα (8.32) αποδεικνύει τη *στατιστική ανεξαρτησία* των μονοσωματιδιακών καταστάσεων $\{|i>\}$ για ιδανικό αέριο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το μεγάλο δυναμικό είναι, λόγω της εξ. (8.31)

$$J_{MB} = -kT \ln \Xi_{MB} = -kT \sum_i \ln \Xi_i^{(MB)} = -kT \sum_i t_i \tag{8.33}$$

Στο μακροσκοπικό όριο έχουμε σχεδόν συνεχή κατανομή των ιδιοτιμών ορμής (5.28) των καταστάσεων (8.18) κάθε σωματιδίου. Επομένως το άθροισμα στην (8.33) μπορεί να προσεγγισθεί από το εξής ολοκλήρωμα



φερμιονίων, όπως απεδείχθη στην §7.Α.1. Από τις εκφράσεις (8.7,20), (7.17) και (6.41, 40) προκύπτει

$$\xi_{MB} = (\prod_i n_i!)^{-1} \leftrightarrow \xi_\Delta / N! \qquad (8.24)$$

Είναι σαν να έχουμε στατιστική διακρισιμότητας (8.22) χωρίς το πολύπλοκο παραγοντικό στον αριθμητή.

iii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ BOSE – EINSTEIN

Σε τέλειο κβαντικό αέριο μποζονίων κάθε συγκεκριμένη επιλογή αριθμών κατάληψης $(n_0,n_1,n_2,...)$ αντιστοιχεί αμφιμονοσήμαντα σε *μία* μικροκατάσταση $|n_0,n_1,...>$ του αερίου στον χώρο Fock. Άρα ισχύει

$$\xi_{BE}(\{n_i\}) = 1 \qquad (8.25)$$

Κάθε αριθμός κατάληψης μπορεί να πάρει οποιαδήποτε από τις ακέραιες τιμές :

$$n_i |_{BE} = 0, 1, 2,... \qquad (8.26)$$

iv. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI – DIRAC

Για ιδανικό αέριο φερμιονίων έχουμε, όπως στην εξ. (8.25) :

$$\xi_{FD}(\{n_i\}) = 1 \qquad (8.27)$$

Όμως κάθε αριθμός κατάληψης δεν μπορεί να υπερβεί τη μονάδα, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Άρα για κάθε $|i>$ ισχύει

$$n_i |_{FD} = 0, 1 \qquad (8.28)$$

Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ώστε να ισχύει κατά μέσον όρο

$$\bar{n}_i << 1 \qquad (8.29)$$

για κάθε $|i>$ με $p_i \neq 0$, οι αντίστοιχοι αριθμοί κατάληψης θα είναι $n_i = 0$ ή 1 ανεξάρτητα του είδους της στατιστικής. Άρα θα έχουμε τότε

$$\xi_{MB} = \xi_{BE} = \xi_{FD} = 1 \qquad (8.30)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συμπεραίνουμε ότι οι δυό γνήσια κβαντικές στατιστικές έχουν *κοινό κλασσικό όριο* τη στατιστική MB.

2. ΑΕΡΙΟ MAXWELL - BOLTZMANN

Αντικατάσταση της εξ. (8.24) στη γενική έκφραση (8.20) δίνει

$$\Xi_{MB}(T,V,\mu) = \prod_i \Big[\sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} (t_i)^{n_i} \Big]$$

$$= \prod_i e^{t_i} \equiv \prod_i \Xi_i^{(MB)}, \qquad t_i \equiv \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)] \tag{8.31}$$

Στο κλασσικό όριο, που ισχύει φυσιολογικά η στατιστική MB, είναι $\xi_{MB} \approx 1$, η μικροκατάσταση του αερίου γίνεται τότε $|\, Nr >_{MB} \approx |n_0, n_1, n_2, ..>$, και η κατανομή Gibbs (8.6, 7, 21) δίνει, λόγω της εξ. (8.31) :

$$p^{(MB)}_{n_0,n_1,....,n_\infty} = \prod_i p_i^{(MB)}(n_i), \quad p_i^{(MB)}(n_i) \equiv t_i^{n_i} / \Xi_i^{(MB)} \tag{8.32}$$

Το μέγεθος $p_i^{(MB)}(n_i)$ δίνει την πιθανότητα κατάληψης της κατάστασης $|i>$ από n_i σωματίδια του αερίου MB, άσχετα από το τι γίνεται στις άλλες καταστάσεις $\{|j \neq i>\}$. Η ιδιότητα (8.32) αποδεικνύει τη *στατιστική ανεξαρτησία* των μονοσωματιδιακών καταστάσεων $\{|i>\}$ για ιδανικό αέριο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το μεγάλο δυναμικό είναι, λόγω της εξ. (8.31)

$$J_{MB} = -kT \ln \Xi_{MB} = -kT \sum_i \ln \Xi_i^{(MB)} = -kT \sum_i t_i \tag{8.33}$$

Στο μακροσκοπικό όριο έχουμε σχεδόν συνεχή κατανομή των ιδιοτιμών ορμής (5.28) των καταστάσεων (8.18) κάθε σωματιδίου. Επομένως το άθροισμα στην (8.33) μπορεί να προσεγγισθεί από το εξής ολοκλήρωμα



$$\sum_i \approx \frac{V}{h^3} \sum_{s_z=-s}^{s} \int d^3p_i = g_s \frac{V}{h^3} \int d^3p_i \ , \qquad g_s = 2s+1 \tag{8.34}$$

Αντικατάσταση της (8.34) στις εξ. (8.33, 31) δίνει

$$J_{MB} = -kT\, g_s \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \tag{8.35}$$

Η παράμετρος λ ορίζεται στην εξ. (7.12) και είναι ουσιαστικά το θερμικό μήκος κύματος de Broglie (6.45'). Ο μέσος ολικός αριθμός μορίων είναι, λόγω των εξ. (8.11,35)

$$\bar{N} \equiv -\frac{\partial J}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = g_s \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \tag{8.36}$$

Η μέση μεγαλοκανονική πίεση γίνεται

$$\bar{P} \equiv -\frac{\partial J}{\partial V}\Big|_{T,\mu} = kT\, g_s \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \tag{8.37}$$

Απαλοιφή του χημικού δυναμικού μεταξύ των δύο τελευταίων σχέσεων δίνει πάλι τη γνωστή καταστατική εξίσωση $\bar{P}V = \bar{N}kT$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να δειχθεί ότι ισχύει $z_{MB} << 1$

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί από την εξ. (8.35) η έκφραση Sackur-Tetrode (5.38).

ΑΣΚΗΣΗ 3. Να βρεθεί το χημικό δυναμικό ΤΚλΑ.

3. ΤΕΛΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Στο τέλειο κβαντικό αέριο ισχύει σε κάθε θερμοκρασία η στατιστική ανεξαρτησία των μονοσωματιδιακών καταστάσεων {|i>}, γιατί: $\xi_{BE} = \xi_{FD} = 1$ για κάθε T. Η εξ. (8.20) δίνει

$$\Xi_{TK\beta A}(T,V,\mu) = \prod_i \Big[\sum_{n_i} (t_i)^{n_i} \Big] \equiv \prod_i \Xi_i^{(TK\beta A)} \tag{8.38}$$

όπου το t_i ορίζεται στην εξ. (8.31). Από τις εξ. (8.6,7,21) προκύπτει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$p^{(TK\beta A)}_{n_0,n_1,\ldots,n_\infty} = \prod_i p_i^{(TK\beta A)}(n_i), \quad p_i^{(TK\beta A)}(n_i) \equiv t_i^{n_i} / \Xi_i^{(TK\beta A)} \tag{8.39}$$

Έχουμε

$$\Xi_i^{(BE)} = \sum_{n_i=0}^{\infty} (t_i)^{n_i} = \frac{1}{1 - t_i}, \quad \Xi_i^{(FD)} = \sum_{n_i=0}^{1} (t_i)^{n_i} = 1 + t_i \tag{8.40}$$

Από τις εξ. (8.38, 40) προκύπτει το μεγάλο δυναμικό

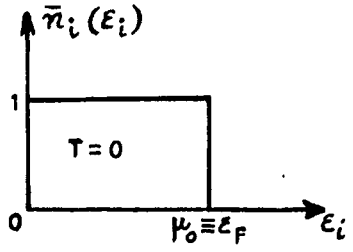
$$J_{TK\beta A}(T,V,\mu) = - kT \ln \Xi_{TK\beta A} \equiv \sum_i J_i^{(TK\beta A)} = \zeta \cdot kT \sum_i \ln (1 - \zeta t_i) \tag{8.41}$$

όπου $\zeta = +1$(BE), $= -1$(FD).

i. ΜΕΣΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΑΤΑΛΗΨΗΣ

Λόγω της στατιστικής ανεξαρτησίας (8.39), έχουμε από την εξ. (8.41)

$$\bar{n}_i = - \frac{\partial J_i}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = \frac{t_i}{1 - \zeta t_i} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - \zeta} \tag{8.42}$$



Σχήμα 8.2. Ο μέσος αριθμός κατάληψης $\bar{n}_i$ της μονοσωματιδιακής κατάστασης $|i\rangle$ για ΤΚβΑ φερμιονίων στο απόλυτο μηδέν.

Για μποζόνια πρέπει να ισχύει [βλέπε φάσμα (5.28)]

$$\mu_{BE}(T) \leq \varepsilon_0 = 0, \quad \forall T \tag{8.43}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ώστε να έχουμε $0 \le \bar{n}_i^{(BE)} < \infty$ για κάθε T και κάθε μικροκατάσταση $|i\rangle$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Για ΤΚβΑ φερμιονίων να αποδειχθούν τα εξής. 1ο) Ισχύει $\mu(T = 0) \equiv \mu_o > 0$. 2ο) Ισχύει $\bar{n}_i = p_i(1)$. 3ο) Η κατανομή $\bar{n}_i(\varepsilon_i,T)$ έχει τη μορφή του Σχ. 8.2 στο όριο $T \to 0$. Ποιά είναι η φυσική σημασία της *ενέργειας Fermi* $\varepsilon_F \equiv \mu_o$;

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί η έκφραση (8.42) με βάση τον ορισμό $\bar{n}_i = \mathrm{Tr}\, n_i \varrho_G / \mathrm{Tr}\, \varrho_G$, όπου $n_i = \alpha^+_i \alpha_i$ είναι ο αριθμοτελεστής κατάληψης της κατάστασης $|i\rangle$ και $\varrho_G \equiv e^{-\beta(H-\mu N)}$ είναι ο *στατιστικός τελεστής Gibbs* [βλέπε Παρτ. Γ].
< Υπόδειξη. $\mathrm{Tr}\, \alpha^+_i \alpha_i \varrho_G = \mathrm{Tr}\, \alpha_i \varrho_G \alpha^+_i = \mathrm{Tr}\, \alpha_i ([\varrho_G, \alpha^+_i]_{-\zeta} + \zeta \alpha^+_i \varrho_G)$ >.

ii. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ

Για ένα κανονικό σύστημα, όπως το ΤΚβΑ, το μεγάλο δυναμικό είναι ανάλογο του όγκου (έκτατική ιδιότητα). Άρα ισχύει λόγω και της εξ. (8.11)

$$J = V \frac{\partial J}{\partial V}\Big|_{T,\mu} = -\bar{P}V \tag{8.44}$$

Από τις εξ. (8.10, 41, 38, 7) προκύπτει

$$\frac{\bar{P}V}{kT} = \ln \Xi = -\zeta \sum_i \ln(1-\zeta t_i) = -\zeta \sum_i \ln(1-\zeta z\, e^{-\beta\varepsilon_i}), \quad \varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} \tag{8.45}$$

Όταν $\mu_{BE}(T) \to 0-$, η συνεισφορά της βασικής στάθμης (i=0) στο άθροισμα (8.45) τείνει στο άπειρο, που σημαίνει ότι αποκτά μακροσκοπική σημασία για το αέριο [βλέπε φαινόμενο συμπύκνωσης Bose §8.Γ.2]. Προς το παρόν, θεωρούμε για τα μποζόνια θερμοκρασίες τέτοιες ώστε

$$\mu_{BE}(T) \neq 0 \tag{8.46}$$

και παίρνουμε το μακροσκοπικό όριο (8.34) στην έκφραση (8.45). Προκύπτει

$$\frac{\bar{P}V}{kT} = -\zeta g_s \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty dp_i\; p_i^2 \ln[1 - \zeta z \exp(-\beta p_i^2/2m)] =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= -\zeta g_s \frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx\ x^2 \ln(1 - \zeta z e^{-x^2}) = g_s \frac{V}{\lambda^3} G_{5/2}^{(\zeta)}(z) \qquad (8.47)$$

Η παράμετρος λ ορίζεται στην εξ. (7.12), ενώ η συνάρτηση $G_{5/2}^{(\zeta)}(z)$:

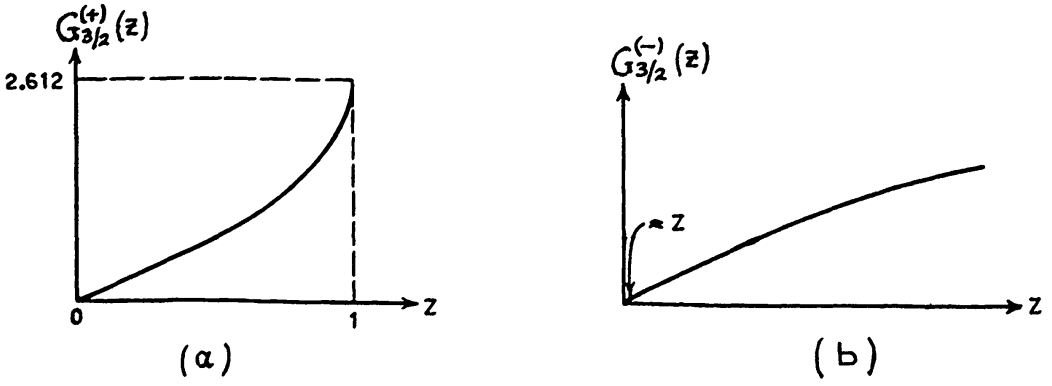
$$G_\alpha^{(\zeta)}(z) \equiv -\frac{2\zeta}{\Gamma(\alpha - 1)} \int_0^\infty dx\ x^{2\alpha-3} \ln(1 - \zeta z e^{-x^2}), \quad Re(\alpha) > 1 \qquad (8.48)$$

Ολοκλήρωση κατά παράγοντες οδηγεί στην εναλλακτική έκφραση

$$G_\alpha^{(\zeta)}(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx\ \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x - \zeta}, \quad Re(\alpha) > 1 \qquad (8.48')$$

όπου Γ(α) είναι η γνωστή συνάρτηση γάμμα [βλέπε π.χ Βέργαδου (1989)]. Για μικρά z, δηλαδή σε υψηλές θερμοκρασίες, το ανάπτυγμα κατά Taylor του λογαρίθμου στην (8.48) [: $\ln(1 - y) = -\sum_{k=1} y^k/k$, $|y| < 1$], ή του κλάσματος στην (8.48΄) σε γεωμετρική σειρά, οδηγεί στη χρήσιμη έκφραση

$$G_\alpha^{(\zeta)}(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\zeta^{k+1}}{k^\alpha} z^k, \quad z < 1, \quad Re(\alpha) > 1 \qquad (8.49)$$



Σχήμα 8.3. Η συνάρτηση $G_{3/2}^{(\zeta)}(z) = z\,\partial_z G_{5/2}^{(\zeta)}(z)$: **(α)** Για μποζόνια και **(b)** για φερμιόνια.

Αντικατάσταση της εξ. (8.47) στην πρώτη των εξ. (8.13) δίνει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z}\Big|_{T,V} = g_s \frac{V}{\lambda^3} G_{3/2}^{(\zeta)}(z) \qquad (8.50)$$

Η ζητούμενη καταστατική εξίσωση προκύπτει αν απαλείψουμε το z μεταξύ των εξισώσεων (8.47) και (8.50). Στο Σχ.8.3 γίνεται γραφική παράσταση της συνάρτησης $G_{3/2}(z)$ για μποζόνια και για φερμιόνια.

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι για μη σχετικιστικό ΤΚβΑ (*σχέση διασποράς* : $\varepsilon_i = p_i^2/2m$) ισχύει η *εξίσωση Bernoulli*

$$\bar{E} = 3\bar{P}V/2 \qquad (8.51)$$

ενώ για υπερσχετικιστικό ΤΚβΑ (σχέση διασποράς : $\varepsilon_i = c\, p_i$) ισχύει $\bar{E} = 3\bar{P}V$.

iii. ΠΕΡΙΟΧΗ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

Σε υψηλές θερμοκρασίες η απαλοιφή του z μεταξύ των εξ. (8.47, 50) γίνεται ως εξής :

• Αντιστρέφεται η σειρά (8.50) και εκφράζεται η πτητικότης z σε δυναμοσειρά ως προς $(\lambda^3/\upsilon g_s)$, όπου $\upsilon = V/\bar{N}$ είναι ο μέσος διαθέσιμος όγκος ανά σωματίδιο.

• Αντικαθίσταται η $z = z(\lambda^3/\upsilon g_s)$ στην εξ. (8.47), οπότε προκύπτει η καταστατική εξίσωση στη μορφή *αναπτύγματος ισχυρότητας*

$$\frac{\bar{P}V}{\bar{N}kT} = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k (\zeta \lambda^3/\upsilon g_s)^{k-1}, \qquad \lambda^3 < \upsilon \qquad (8.52)$$

Οι τρεις πρώτοι συντελεστές ισχυρότητας του ΤΚβΑ είναι [Pathria (1972)] :

$$\alpha_1 = 1,\ \alpha_2 = -\,4^{-1}\,2^{-1/2} \approx -\,0.17678,\ \alpha_3 \approx -\,0.00330 \qquad (8.53)$$

Σε θερμοκρασίες τόσο υψηλές ώστε να ισχύει το κλασσικό όριο $(\lambda^3 << \upsilon)$, μόνο ο πρώτος όρος του αναπτύγματος (8.52) είναι σημαντικός, οπότε προκύπτει και πάλι η απλή καταστατική εξίσωση $\bar{P}V = \bar{N}kT$.

Η θερμοχωρητικότητα που αντιστοιχεί στο ανάπτυγμα (8.52) είναι, λόγω της εξ. (8.51)

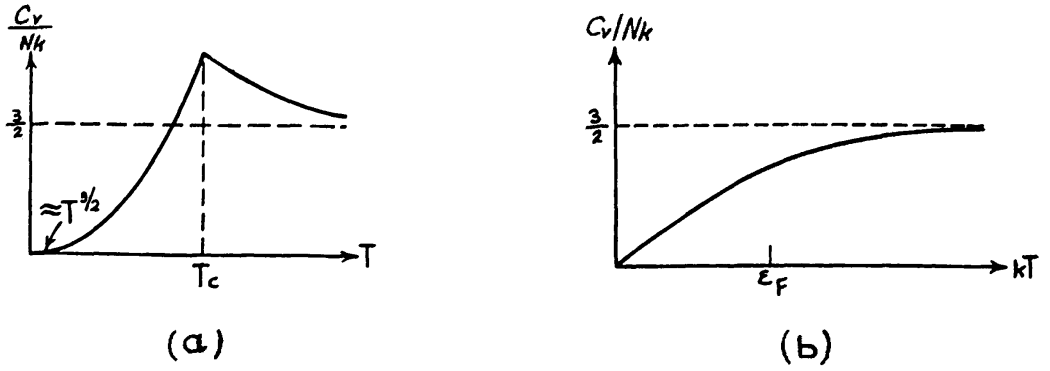
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$C_V = \frac{3}{2}\frac{\partial(\bar{P}V)}{\partial T}\Big|_{V,\bar{N}} = \frac{3}{2}\bar{N}k \sum_{k=1}^{\infty} \frac{5-3k}{2}\, a_k\, (\zeta \lambda^3/\upsilon g_s)^{k-1}$$

$$= \frac{3}{2}\bar{N}k\,[1+0.0884\,(\zeta\lambda^3/\upsilon g_s) + 0.0066\,(\zeta\lambda^3/\upsilon g_s)^2 + O(\zeta\lambda^3/\upsilon g_s)^3] \quad (8.54)$$

Βλέπουμε ότι στο όριο $\lambda^3 << \upsilon$ και οι δυό στατιστικές δίνουν το ίδιο κλασσικό αποτέλεσμα $3\bar{N}k/2$.

Η πρώτη κβαντική διόρθωση του κλασσικού αποτελέσματος είναι θετική για μποζόνια (ζ=1) και αρνητική για φερμιόνια (ζ = -1). Άρα η θερμοχωρητικότητα $C_V^{(BE)}(T)$ πλησιάζει ασυμπτωτικά την τιμή $3\bar{N}k/2$ από πάνω, ενώ η $C_V^{(FD)}(T)$ από κάτω. Επειδή ισχύει $C_V^{(TK\beta A)}(0) = 0$ λόγω του Γ΄ θερμοδυναμικού νόμου, η $C_V^{(BE)}(T)$ πρέπει να παρουσιάζει μέγιστο σε μια τουλάχιστον ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ η $C_V^{(FD)}(T)$ θα μπορούσε να αυξάνει μονότονα. Το επόμενο Σχ.8.4 επιβεβαιώνει αυτή την ποιοτική ικασία.



Σχήμα 8.4. Γραφική παράσταση του μεγέθους $C_V / [k\,(N \approx \bar{N})]$: **(a)** Για μποζόνια και **(b)** για φερμιόνια.

iv. ΤΡΙΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Από την πρώτη των εξ. (8.11) προκύπτει η εντροπία του ΤΚβΑ [μέσω των εξ. (8.41,42)] στη μορφή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S(T,V,\mu) = -k \sum_i \left[\tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i - \zeta (1+\zeta \tilde{n}_i) \ln (1+\zeta \tilde{n}_i) \right] \qquad (8.55)$$

Καθώς η απόλυτη θερμοκρασία πλησιάζει το μηδέν, τα μποζόνια (υποθέτουμε ότι ο αριθμός τους διατηρείται) πέφτουν όλα στη βασική μονοσωματιδιακή στάθμη ενέργειας $\varepsilon_0 = 0$ και ισοκατανέμονται στις g_S καταστάσεις σπιν του φάσματος (8.18). Άρα το αντίστοιχο όριο της έκφρασης (8.55) για μακροσκοπικό N (>>1) είναι

$$\lim S_{BE} = -k \sum_{s_Z=-s}^{s} \left\{ \left(\frac{N}{g_S}\right) \ln \left(\frac{N}{g_S}\right) - \left[1 + \left(\frac{N}{g_S}\right)\right] \ln \left[1 + \left(\frac{N}{g_S}\right)\right] \right\} = 0 \qquad (8.56)$$

Τα φερμιόνια κατανέμονται όπως στο Σχ.8.2 όταν $T \to 0$, λόγω της απαγορευτικής αρχής Pauli. Άρα το αντίστοιχο όριο είναι και πάλι*

$$\lim S_{FD}(T,V,\mu) = 0\,, \qquad T \to 0 \qquad (8.56')$$

Συνεπώς ισχύει ο Γ΄ θερμοδυναμικός νόμος για κάθε ΤΚβΑ και θα πρέπει να μηδενίζεται η αντίστοιχη θερμοχωρητικότητα $C_R(T) \equiv T\, \partial_T S\, |_R$ κατά μήκος οποιουδήποτε αντιστρεπτού δρόμου R, όπως αποδείχθηκε στην εξ. (3.76).

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι ισχύει $\tilde{P}\, V^{5/3}$ = σταθερό για αδιαβατική μεταβολή ΤΚβΑ.
< Υπόδειξη. Να δειχθούν πρώτα οι σχέσεις $\tilde{P} = T^{5/2} f_P(\mu/T)$, $S = V\, T^{3/2} f_S(\mu/T)$, $\tilde{N} = V T^{3/2} f_N(\mu/T)$, όπου $f_{P,S,N}(\mu/T)$ είναι αυθαίρετες συναρτήσεις του λόγου μ/T >.

Γ. ΤΕΛΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΜΠΟΖΟΝΙΩΝ

1. ΦΩΤΟΝΙΑ

Όταν ο αριθμός των μποζονίων εκ φύσεως μεταβάλλεται, όπως συμβαίνει στα φωνόνια, φωτόνια και σε άλλες κβαντικές μποζονικές διεγέρσεις συλλογικών βαθμών ελευθερίας κάποιου αλληλεπιδρώντος συστήματος, τότε το

* Σημειώστε ότι ισχύει $\lim [\tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i] = \lim [(1-\tilde{n}_i) \ln (1-\tilde{n}_i)] = 0$ όταν $\tilde{n}_i \to 0$ ή 1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

χημικό δυναμικό μηδενίζεται, γιατί η μεταβολή του αριθμού γίνεται αυθόρμητα και δεν ελέγχεται μακροσκοπικά.

Έχουμε λοιπόν για φωτονικό "αέριο" σε θερμοδυναμική ισορροπία με υλικό περίβλημα όγκου V και θερμοκρασίας T,

$$\mu_\varphi = 0 \tag{8.57}$$

Όλες οι μποζονικές εκφράσεις της §8.Β.3 που είναι ανεξάρτητες από τη μη σχετικιστική σχέση διασποράς $\varepsilon_i = p_i^2/2m$, ισχύουν για φωτονικό "αέριο" με $g_\varphi = 2$ (: καταστάσεις πόλωσης $|\sigma = \pm 1>$ – βλέπε Σχ. 6.3 με $s \leftrightarrow \sigma$) και $\mu_\varphi = 0$. Για παράδειγμα, ο μέσος αριθμός φωτονίων ορμής $\hbar\vec{k}$ και κατάστασης πόλωσης $|\sigma>$ είναι, λόγω των εξ. (8.42, 57)

$$\bar{n}_{k\sigma} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_k - 1)}, \qquad \hbar\omega_k = \varepsilon_{k\sigma}, \quad \sigma = 1, 2 \tag{$8.57_{a,b}$}$$

Η (κατ' εξοχήν!) σχετικιστική σχέση διασποράς $(8.57)_b$ δίνει τη *θερμιδική* (caloric) εξίσωση κατάστασης $\bar{E} = 3\bar{P}V$, όπως ζητείται να αποδειχθεί στην άσκηση της §8.Β.3 ii.

Με το σωματιδιακό αυτό τρόπο μελέτης του θερμικού φωτός (ή ακτινοβολίας του μέλανος σώματος) αποδεικνύει κανείς όλα τα αποτελέσματα της §6.Γ.3 που βασίστηκαν στην κβάντωση διάκριτων ηλεκτρομαγνητικών ταλαντωτών Planck. Για παράδειγμα, ο τύπος του Planck $\rho(\omega_k, T)\, d\omega_k$ στην εξίσωση (6.69) είναι το γινόμενο της εξ. $(8.57)_a$ επί την $(8.57)_b$ επί τον αριθμό καταστάσεων $|\vec{k}, \sigma>$ στη ζώνη $d\omega_k$ [: $2(V/h^3)\, 4\pi\, (\hbar\omega_k/c)^2\, (\hbar/c)\, d\omega_k$].

i. ΕΞΑΝΑΓΚΑΣΜΕΝΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ EINSTEIN

Ας υποθέσουμε ότι κάθε άτομο του περιβλήματος (V,T) του φωτονικού "αερίου" της προηγούμενης παραγράφου έχει ένα ζεύγος ενεργειακών σταθμών $(|r>, |s>)$ με ενέργειες (E_r, E_s), όπως στο Σχ.8.5. Φωτόνια συχνότητας

$$\omega_k = (E_s - E_r)/\hbar \tag{8.58}$$

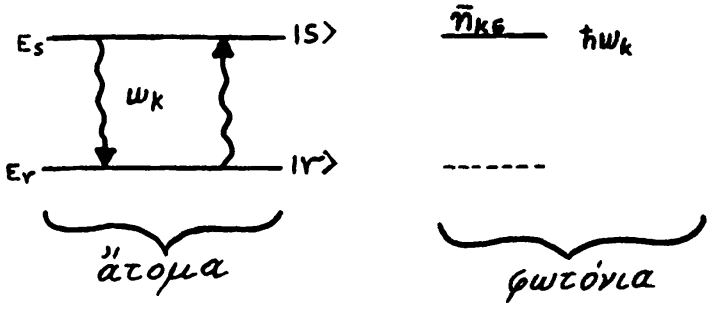
απορροφώνται και εκπέμπονται συνεχώς μεταξύ των δύο μονοατομικών καταστάσεων $|r>$, $|s>$. Η συνθήκη θερμικής λεπτο-ισορροπίας (6.16) για τις αυθόρμητες μεταπτώσεις

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$|s> \rightleftarrows |r> + \text{φωτόνιο κατάστασης } |\vec{k}\sigma> \tag{8.59}$$

εν μέσω φωτονικού πληθυσμού $\bar{n}_{k\sigma}$ γίνεται, λόγω των εξ. (6.17, 8.58)

$$\frac{W_{rs}(\bar{n}_{k\sigma}+1 \leftarrow \bar{n}_{k\sigma})}{W_{sr}(\bar{n}_{k\sigma}-1 \leftarrow \bar{n}_{k\sigma})} = e^{\beta(E_s - E_r)} = e^{\beta\hbar\omega_k} \tag{8.60}$$



Σχήμα 8.5. Εξαναγκασμένες ενδοατομικές μεταπτώσεις Einstein παρουσία μέσου φωτονικού πληθυσμού $\bar{n}_{k\sigma}$.

Αντικατάσταση της εξ. (8.60) στην εξ. $(8.57)_a$ δίνει

$$\frac{W_{rs}(\bar{n}_{k\sigma}+1 \leftarrow \bar{n}_{k\sigma})}{W_{sr}(\bar{n}_{k\sigma}-1 \leftarrow \bar{n}_{k\sigma})} = \frac{\bar{n}_{k\sigma}+1}{\bar{n}_{k\sigma}} \tag{8.61}$$

Ακολουθούμε τώρα τη μέθοδο που χρησιμοποίησε για πρώτη φορά ο Einstein το 1916 και υποθέτουμε ότι η εξ. (8.61) ισχύει όχι μόνο για τους μέσους όρους $\{\bar{n}_{k\sigma}\}$ στην κατάσταση ΘΙ αλλά για οποιαδήποτε τιμή των αριθμών κατάληψης $\{n_{k\sigma}\}$, που είναι οι δυναμικές μεταβλητές του κβαντισμένου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Γράφουμε λοιπόν

$$W_{rs}(n_{k\sigma}+1 \leftarrow n_{k\sigma}) = (n_{k\sigma}+1)\ W_{rs}(1_{k\sigma} \leftarrow 0) \tag{8.62_a}$$

για την εκπομπή, και

$$W_{sr}(n_{k\sigma}-1 \leftarrow n_{k\sigma}) = n_{k\sigma}\ W_{sr}(0 \leftarrow 1_{k\sigma}) \tag{8.62_b}$$

για την απορρόφηση φωτονίου. Σε κατάσταση ΘΙ οι εξ. (8.62) δίνουν την προηγούμενη σχέση (8.61), γιατί ισχύει για τις αυθόρμητες μεταπτώσεις (8.59) :

$$W_{rs}(1_{k\sigma} \leftarrow 0) = W_{sr}(0 \leftarrow 1_{k\sigma}) \tag{8.63}$$

λόγω μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας [βλέπε εξ. (4.7)].

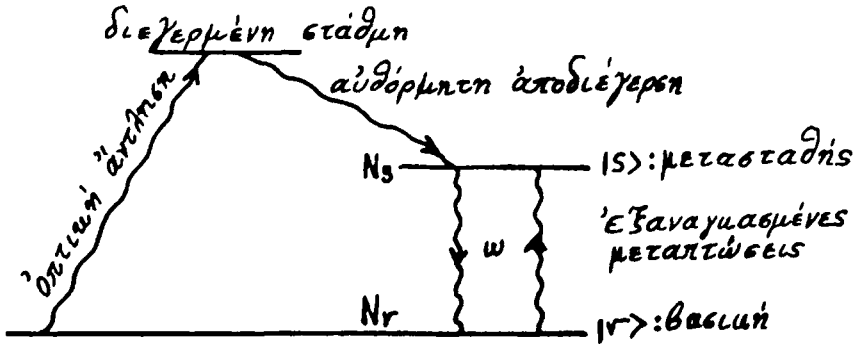
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από την (8.62_a) συμπεραίνουμε ότι η πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου να δημιουργηθεί ένα φωτόνιο στην κατάσταση $|\vec{k}\sigma>$ σε χρόνο t είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο περισσότερα φωτόνια ίδιας κατάστασης περιέχει το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο την ίδια χρονική στιγμή. Αυτή η στατιστικής φύσεως ενίσχυση της πιθανότητας εκπομπής ενός φωτονίου παρουσία $n_{k\sigma}$ ταυτοτικών φωτονίων λέγεται *εξαναγκασμένη εκπομπή* *. Ανάλογα ορίζεται από την εξ. $(8.62)_b$ η έννοια της *εξαναγκασμένης απορρόφησης*.

Η αυστηρή απόδειξη των εξ. (8.62) επιτυγχάνεται στα πλαίσια της κβαντικής θεωρίας του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου [βλέπε π.χ. Sakurai (1967)]. Βέβαια, το 1916 που τις "απέδειξε" με τον πιο πάνω τρόπο ο Einstein ήταν άγνωστη όχι μόνον η (δεύτερη) κβάντωση πεδίου, αλλά και η (πρώτη) κβάντωση απλού σωματιδίου!

ii. LASER

Στο Σχ.8.6 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας μιας συσκευής Laser. Χρησιμοποιώντας π.χ. μιά οπτική "αντλία" μπλέ φωτός, δημιουργείται για μακροσκοπικά χρονικά διαστήματα Χ μιά κατάσταση *αναστροφής* ατομικών



Σχήμα 8.6 Αρχή λειτουργίας μίας συσκευής Laser.

---

* Η έννοια αυτή χρησιμοποιείται σε αντιδιαστολή με την *αυθόρμητη* δημιουργία ενός φωτονίου από το ηλεκτρομαγνητικό κενό ($|0> \rightarrow |1_{k\sigma}>$) χωρίς να παρευρίσκονται τη στιγμή της δημιουργίας φωτόνια ίδιας κατάστασης $|\vec{k}\sigma>$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πληθυσμών ($N_s > N_r$) ανάμεσα σε μια μετασταθή ατομική κατάσταση $|s>$ και στη βασική $|r>$. Ανεστραμμένες κατανομές πληθυσμών προξενούν χρονοεξαρτώμενα φαινόμενα που καταλήγουν κατά κανόνα σε κατάσταση ΘΙ.

Έχουμε λοιπόν ένα στοχαστικό σύστημα που βασικά περιγράφεται από μια διαφορική εξίσωση τύπου Master (4.8). Όσον αφορά τον ρυθμό παραγωγής φωτονίων από τη συσκευή του Σχ.8.6, ισχύει απλουστευτικά

$$\frac{dn_\omega}{dt} = (\text{θετική σταθερά}) \times [\, W_{rs} N_s - W_{sr} N_r \,] \tag{8.64}$$

Από τις εξ. (8.62) και για μακροσκοπικούς πληθυσμούς φωτονίων προκύπτει

$$W_{rs} = (n_\omega + 1)\; W_{rs}(1 \leftarrow 0) \approx n_\omega\; W_{rs}(1 \leftarrow 0),$$

$$W_{sr} = n_\omega\; W_{sr}(0 \leftarrow 1) \tag{8.65}$$

Η διαφορική εξίσωση (8.64) γίνεται, λόγω των εξ. (8.65, 63)

$$\dot{n}_\omega(t) = \gamma\,(N_s - N_r)\, n_\omega(t), \quad \gamma > 0 \tag{8.66}$$

Ολοκλήρωση της απλής μορφής (8.66) δίνει τη λύση

$$n_\omega(t) = n_\omega(0)\; \exp[\gamma\,(N_s - N_r)\, t], \quad t \in [0, X] \tag{8.67}$$

Η έκφραση (8.67) δηλώνει *εκθετική αύξηση* του αριθμού των παραγομένων μονοχρωματικών φωτονίων για όσο χρονικό διάστημα διατηρείται (περίπου) σταθερή η αναστροφή των πληθυσμών. Έτσι δικαιολογείται η έντονη ενεργειακή δράση μιας δέσμης Laser. Για μια εκτενέστερη περιγραφή του φαινομένου βλέπε π.χ. Louisell (1973).

2. ΜΠΟΖΟΝΙΑ ΔΙΑΤΗΡΟΥΜΕΝΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ

Τα μποζόνια αυτού του τύπου είναι γνήσια σωματίδια (π.χ. άτομα He^4) θεωρούμενα σε μη σχετικιστικές ενέργειες, ώστε να αποκλείεται η εξαΰλωση ή η υλοποίησή τους από το κενό. Ως συστατικά ανοικτού συστήματος $\Sigma(T,V,\mu)$ μπορεί βέβαια να αυξομειωθεί ο αριθμός τους, αλλά δεν καταστρέφονται. Ίσως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαπερνούν κάποιο πορώδες διάφραγμα, όπως στο Σχ. 8.1, αλλά ο ολικός αριθμός τους N (>>1) σχεδόν ταυτίζεται με τη μέση τιμή $\bar{N}$ που προκύπτει από την κατανομή Gibbs

$$\bar{N} = \mathrm{Tr}\, \mathbf{N}\, e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})}/\, \Xi(T,V,\mu) \approx N \quad , \qquad N >> 1 \tag{8.68}$$

i. ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ BOSE

Όπως είπαμε στην §8.B.3 ii , όταν το χημικό δυναμικό $\mu_{BE}(T)$ τείνει στο μηδέν, ο όρος $\ln \Xi_0 = - \ln (1 - z_{BE})$ στο ανάπτυγμα (8.45) [άρα και ο μέσος όρος $\bar{n}_0$ στην (8.42)] τείνει στο άπειρο. Κατά συνέπεια το μέγεθος $\bar{n}_0$ στο άθροισμα

$$N \approx \bar{N} = \bar{n}_0 + \bar{N}', \qquad \bar{N}' \equiv \sum_{i\neq 0} \bar{n}_i \tag{8.69}$$

αποκτά *μακροσκοπικότητα* συγκρίσιμη με το συμπληρωματικό μέγεθος $\bar{N}'$. Ο σημαντικότατος ρόλος του $\bar{n}_0$ στην περιοχή $\mu_{BE} \approx 0$ δεν ταιριάζει βέβαια με το μηδενικό στατιστικό "βάρος" που του αποδίδει η ολοκληρωτική προσέγγιση (8.34).

Παρατηρούμε ότι ο μέσος αριθμός μποζονίων ($\bar{N}'$) σε διεγερμένες μονοδωματιδιακές στάθμες είναι *φραγμένος*. Πράγματι, αφού ισχύει $\mu_{BE} \leq 0$ θα έχουμε από τις εξ. (8.69, 42) :

$$\bar{N}' = \sum_{i\neq 0} [e^{\beta(\varepsilon_i + |\mu|)} - 1]^{-1} \leq \sum_{i\neq 0} [e^{\beta\varepsilon_i} - 1]^{-1} \equiv N_B(T), \qquad \forall\, T \tag{8.70}$$

Η φραγματική συνάρτηση $N_B(T)$ είναι προφανώς αύξουσα, όπως δείχνει και το Σχ.8.7, και υπολογίζεται εύκολα στο μακροσκοπικό όριο (8.34):

$$N_B(T) \approx g_s \frac{V}{h^3}\, 4\pi \int_0^\infty dp\, p^2\, [\exp(p^2/2mkT) - 1]^{-1} \tag{8.71}$$

Αδιαστατοποίηση [μέσω της αντικατάστασης $(p^2/2mkT) \equiv x$] του ολοκληρώματος (8.71) οδηγεί αμέσως στη μορφή

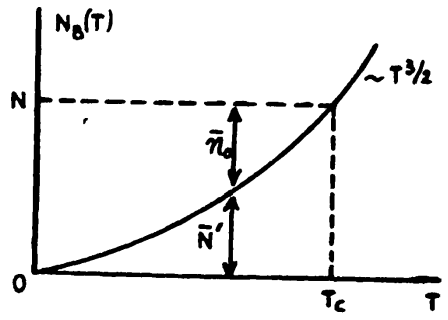
$$N_B(T) = g_s \frac{V}{\lambda^3}\, \zeta_{3/2} \tag{8.72}$$



Ο αριθμός $\zeta_{3/2} \approx 2.612$ είναι το όριο της *σειράς Rieman*

$$\zeta_\alpha \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\alpha} \quad , \qquad \alpha > 1 \tag{8.73}$$

για $\alpha = 3/2$, ενώ λ είναι το θερμικό μήκος κύματος (7.12).



Σχήμα 8.7. Γραφική παράσταση του μέγιστου μέσου αριθμού διεγερμένων μποζονίων, $N_B(T)$.

Καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία από πολύ υψηλές τιμές, φθάνει σε μια *κρίσιμη* τιμή T_c για την οποία ισχύει

$$N_B(T_c) = N \tag{8.74}$$

Από αυτή τη θερμοκρασία και κάτω αρχίζουν τα μποζόνια να "πέφτουν" ομαδικά στη βασική στάθμη $|\vec{k} = \vec{0},\ s_z>$, αφού ο όρος $\tilde{N}'$ δεν μπορεί να υπερβεί το διαρκώς ελαττούμενο άνω φράγμα $N_B(T)$ - βλέπε Σχ.8.7. Αυτός είναι ο μαθηματικός "μηχανισμός" της ονομαζόμενης *συμπύκνωσης Bose* (στον χώρο των ορμών). Η φυσική ερμηνεία είναι ότι στο σημείο T_c έχουμε μια μετατροπή φάσεως ακόμη και για ιδανικά μποζόνια, λόγω του ελκτικού "στατιστικού δυναμικού" του Σχ. 7.1.

Η κρίσιμη θερμοκρασία υπολογίζεται από τη συνθήκη (8.74: 72)

$$N_B(T_c) = g_s \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta_{3/2} = N \tag{8.75}$$

από την οποία προκύπτει λόγω του ορισμού (7.12)

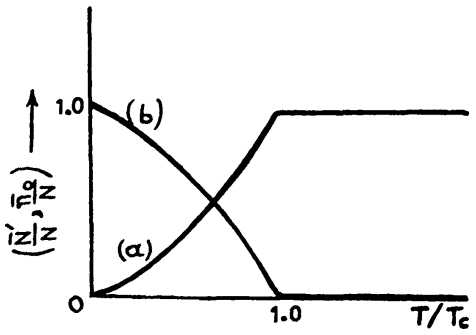
$$kT_c = h^2 (\zeta_{3/2}\, g_s\, \upsilon)^{-2/3} / 2\pi m\,, \quad \upsilon = V/N = V/\tilde{N} \tag{8.76}$$

Κάτω από το κρίσιμο σημείο T_c το $\tilde{N}'$ έχει πάρει ουσιαστικά τη φραγματική του τιμή $N_B(T < T_c)$. Επομένως έχουμε, λόγω της σχέση (8.70)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mu_{BE}(T < T_c) \approx 0 \tag{8.77}$$

Η σχέση (8.77) απλοποιεί σημαντικότατα τη στατιστική μελέτη του ιδανικού μποζονικού αερίου στην περιοχή $T < T_c$.



Σχήμα 8.8. (a) Το μέσο ποσοστό διεγερμένων ιδανικών μποζονίων συναρτήσει του λόγου T/T_c. (b) Το συμπληρωματικό μέγεθος $N^{-1}\,\bar{n}_o(T)$.

ΑΣΚΗΣΗ. Να αποδειχθούν στο μακροσκοπικό όριο οι σχέσεις

(a) $$\bar{N}'(T \le T_c) \approx N(T/T_c)^{3/2}, \quad \bar{N}'(T > T_c) \approx N \tag{8.78}$$

(b) $$\bar{n}_o(T \le T_c) \approx N[1 - (T/T_c)^{3/2}], \quad \bar{n}_o(T > T_c) \approx 0 \tag{8.79}$$

Τα αποτελέσματα (8.78,79) παρουσιάζονται στο Σχ. 8.8 : καμπύλες (a) και (b) αντίστοιχα.

ii. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Η ιδιάζουσα συμπεφορά του $\bar{n}_o(T)$ [βλέπε εξ. (8.79) και Σχ. 8.8.b] οδηγεί σε θερμοδυναμικές συναρτήσεις *μη* αναλυτικές στο κρίσιμο σημείο $T=T_c$. Θεωρούμε χωρίς βλάβη της γενικότητας μποζόνια με σπιν μηδέν.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

α. ΠΙΕΣΗ

Η εξ. (8.45: ζ=1) λόγω των (8.77, 47 : ζ=1, s=0) γίνεται

$$\frac{\tilde{P}(T,z)}{kT} = \frac{\ln \Xi}{V} = \begin{cases} \lambda^{-3}\zeta_{5/2} & , T \le T_c \\ \lambda^{-3} G^{(+)}_{5/2}(z) & , T > T_c \end{cases} \qquad (8.80)$$

όπου

$$\zeta_{5/2} = G^{(+)}_{5/2}(1) \approx 1.341$$

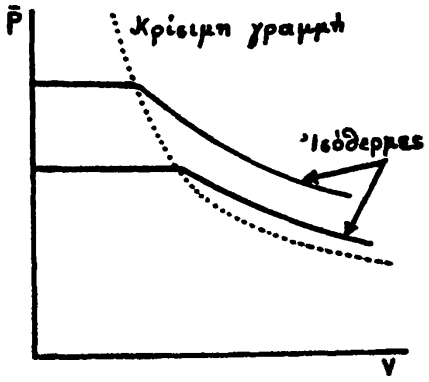
είναι μια σειρά Riemann (8.73). Βλέπουμε ότι η πίεση είναι ανεξάρτητη από τον όγκο για $T \le T_c$. Παραγώγιση της (8.80) ως προς ln z υπό σταθερά (T,V) δίνει [όπως στην (8.50)]

$$\frac{\tilde{N}(T,z)}{V} = \begin{cases} \lambda^{-3}\zeta_{3/2} & , T \le T_c \\ \lambda^{-3} G^{(+)}_{3/2}(z) & , T > T_c \end{cases} \qquad (8.81)$$

Απαλοιφή της πτητικότητας z μεταξύ των εξ. (8.80,81) οδηγεί στη γραφική παράσταση των ισοθέρμων καμπυλών του Σχ. 8.9.

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί με συνδυασμό των εξ. (8.80,76) ότι η κρίσιμη γραμμή του Σχ. 8.9 είναι

$$\tilde{P}_c \, V^{5/3} = h^2 \zeta_{5/2} \, (N/\zeta_{3/2})^{5/3} / 2\pi m$$



Σχήμα 8.9. Ισόθερμες καμπύλες και κρίσιμη (διακεκομμένη) γραμμή ΤΚβΑ μποζονίων στο επίπεδο P̃V.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β. ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Από τις εξ. (8.11, 44) προκύπτει

$$S = \partial_T(\bar{P}V)\,|_{\mu,V} \tag{8.82}$$

Κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία έχουμε, λόγω των εξ. (8.82, 80, 78)

$$S = \frac{5}{2}\, k\, \frac{\zeta_{5/2}}{\zeta_{3/2}}\, \bar{N}'(T) \tag{8.83}$$

Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για $T < T_c$ συνυπάρχουν δυο φάσεις στο ιδανικό μποζονικό αέριο : η *κανονική* με πυκνότητα $\bar{N}' / V$ και η *συμπυκνωμένη* με πυκνότητα $\bar{n}_0 / V$. Η κανονική συνιστώσα έχει εντροπία (8.83), ενώ η συμπυκνωμένη έχει εντροπία μηδέν γιατί αποτελείται από μποζόνια που βρίσκονται όλα μαζί στη βασική μονοσωματιδιακή κατάσταση μηδενικής ορμής (πλήρης τάξη). Τα οριζόντια ευθύγραμμα τμήματα του Σχ. 8.9 είναι καμπύλες συνύπαρξης των δύο φάσεων. Καθώς αρχίζουν να μετατρέπονται τα κανονικά μποζόνια σε "συμπυκνωμένα" υπό θερμοκρασία $T=T_c$, η λανθάνουσα θερμότητα ανά σωματίδιο είναι, λόγω της έκφρασης (8.83)

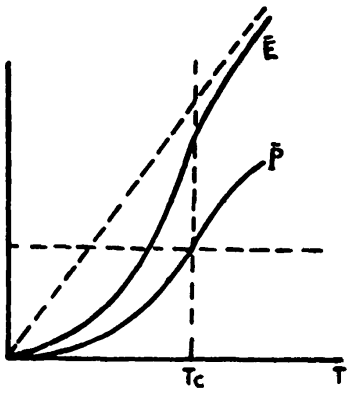
$$T_c\, \Delta S / \bar{N}\,(T_c) = \frac{5}{2}\, k\, \frac{\zeta_{5/2}}{\zeta_{3/2}}\, T_c \neq 0 \tag{8.84}$$

Άρα η συμπύκνωση Bose στο ιδανικό αέριο είναι μια μετατροπή φάσεως πρώτης τάξεως [βλέπε § 3.B.4i], ενώ σε πραγματικό μποζονικό αέριο η μετατροπή είναι συνεχής [βλέπε Κεφ. 10].

γ. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Από την εξίσωση Bernoulli (8.51) και τις εξ. (8.80,81) βρίσκουμε την εσωτερική ενέργεια $\bar{E}(T, V, \bar{N})$, παραγώγιση της οποίας ως προς T υπό σταθερά $(V, \bar{N})$ δίνει τη θερμοχωρητικότητα C_V του Σχ. 8.4(a). Η εξάρτηση των μεγεθών $\bar{P}$ και $\bar{E}$ από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχ. 8.10.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 8.10. Εξάρτηση της μέσης ενέργειας και πίεσης ιδανικού αερίου μποζονίων από τη θερμοκρασία.

Δ. ΤΕΛΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΦΕΡΜΙΟΝΙΩΝ

1. ΠΙΕΣΗ ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ

Η ολική κινητική ενέργεια ενός φερμιονικού αερίου στο απόλυτο μηδέν δεν μηδενίζεται. Άρα το ίδιο ισχύει και για την αντίστοιχη πίεση. Αυτή η μοναδική ιδιότητα είναι άμεση συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli.

Όπως διαπιστώσαμε στην § 8.B.3 i, όταν $T = 0$ τα ιδανικά φερμιόνια κατανέμονται στο μονοσωματιδιακό φάσμα μέχρι μια μέγιστη ενέργεια, την ενέργεια Fermi $\varepsilon_F \equiv \mu_o$. Η ενέργεια αυτή προσδιορίζεται από τον μέσο μακροσκοπικό αριθμό $\bar{N} = \Sigma_i \bar{n}_i \approx N$ στο όριο του Σχ. 8.2. Στην προσέγγιση (8.34) έχουμε

$$N_o \approx g_s \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^{p_F} dp\, p^2 = g_s \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2m\, \varepsilon_F)^{3/2} \tag{8.85}$$

όπου $\varepsilon_F \equiv p_F^2 / 2m$. Όμοια βρίσκεται η μέση κινητική ενέργεια του αερίου αυτού στο απόλυτο μηδέν :

$$\bar{E}_o = \sum_{|\vec{p}|<p_F} \frac{p^2}{2m} \approx \frac{3}{5} N \varepsilon_F \neq 0 \tag{8.86}$$

Η εξίσωση Bernoulli (8.51) δίνει την πίεση του φερμιονικού αερίου στο ίδιο θερμοκρασιακό όριο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\bar{P}_0 = \frac{2}{3}\frac{\bar{E}_0}{V} = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F \neq 0 \qquad (8.87)$$

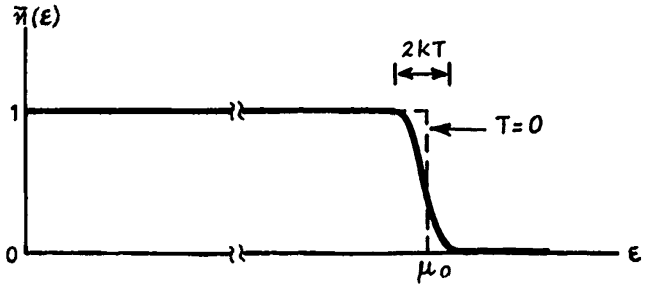
Η έκφραση (8.87) στη σχετικιστική της γενίκευση [βλέπε π.χ. Dennery (1972)] βρίσκει πολλές εφαρμογές στην αστροφυσική.

2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας μετάλλου μπορούν σε πρώτη προσέγγιση να θεωρηθούν ως ιδανικό αέριο. Για ένα τυπικό μέταλλο, όπως ο χαλκός με πυκνότητα περίπου 9gr/ cm^3, αν κάθε άτομο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, η εξ. (8.85) δίνει μια ισοδύναμη *θερμοκρασία Fermi*

$$T_F \equiv \varepsilon_F / k \approx 80.000\,°K$$

Επομένως σε θερμοκρασίες δωματίου ($T << T_F$) η ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων (8.42) έχει ουσιαστικά τη μορφή του Σχ. 8.11. Μόνον οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων στη στενή ενεργειακή ζώνη $kT(<< \mu_0)$ γύρω από την επιφάνεια Fermi παίζουν ρόλο στις ηλεκτρονικές θερμοδυναμικές ιδιότητες. Το τεράστιο πλήθος των υπολοίπων ηλεκτρονίων παίζει το ρόλο απλού θεατή! Άρα μπορούν πράγματι να αμεληθούν κατά μέσον όρο οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του μετάλλου και να θεωρηθεί το "αέριο" αυτό ιδανικό για κάθε θερμοκρασία μικρότερη από το σημείο τήξεως του κρυστάλλου.



Σχήμα 8.11. Η πιθανότητα κατάληψης $p_j(1) = \bar{n}_j(\varepsilon)$ μιας μονοσωματιδιακής στάθμης από ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μπορούμε να εκμεταλλευθούμε τη βηματική μορφή της κατανομής του Σχ. 8.11 στον προσεγγιστικό υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως η ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα. Η μέση ολική ενέργεια των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες $T << T_F$ στην ενεργειακή μορφή της προσέγγισης (8.34) είναι

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i \approx g_s \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \varepsilon\, \bar{n}(\varepsilon) \tag{8.88}$$

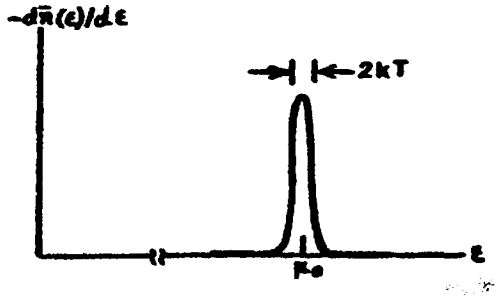
Η πυκνότητα μονοσωματιδιακών καταστάσεων $g(\varepsilon)$ ορίζεται στην εξ. (5.25). Έστω $\Phi(\varepsilon)$ το ορισμένο ολοκλήρωμα

$$\Phi(\varepsilon) \equiv g_s \int_0^\varepsilon dx\, g(x)\, x \tag{8.89}$$

Η εξ. (8.88) ολοκληρώνεται κατά παράγοντες*

$$\bar{E} = \int_0^\infty d\Phi(\varepsilon)\, \bar{n}(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon\, \Phi(\varepsilon)\, [\, - d\bar{n}(\varepsilon)/\, d\varepsilon\,] \tag{8.90}$$

Η παράγωγος $- \partial_\varepsilon\, \bar{n}\,(\varepsilon)$ έχει τη μορφή συνάρτησης δέλτα γύρω από το σημείο $\varepsilon = \mu_o$ [βλέπε Σχ. 8.12], ενώ η $\Phi(\varepsilon)$ είναι ομαλή συνάρτηση ($\propto \varepsilon^{5/2}$). Επομένως μπορούμε να αναπτύξουμε τη δεύτερη σε δυναμοσειρά Taylor γύρω από την ενέργεια Fermi :



Σχήμα 8.12. Η παράγωγος της κατανομής του Σχ. 8.4 έχει τη μορφή συνάρτησης δέλτα γύρω από την ενέργεια Fermi $\varepsilon_F = \mu_o$.

* Ο συνοριακός όρος $\Phi(\varepsilon)\, \bar{n}\,(\varepsilon)\, |_0^\infty$ μηδενίζεται [βλέπε Σχ. 8.11 και εξ. (8.89)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Phi(\varepsilon) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \partial_{\varepsilon}^{m} \Phi(\varepsilon) \mid_{\mu_o} (\varepsilon - \mu_o)^m \qquad (8.91)$$

Αδιαστατοποίηση [μέσω $x \equiv \beta(\varepsilon - \mu)$] του ολοκληρώματος (8.90: 91) με προέκταση του κάτω ορίου του στο μείον άπειρο [που δικαιολογείται λόγω $T << T_F$] οδηγεί στο ανάπτυγμα

$$\bar{E} = c_1 + c_2 (T / T_F)^2 + O (T/ T_F)^4 \qquad (8.92)$$

όπου $c_{1,2}$ είναι σταθερές.

Παραγώγιση της εξ. (8.92) ως προς T δίνει την κανονική ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα σε προσέγγιση τάξεως $(T / T_F)^3$:

$$C_n \propto T \qquad (8.93)$$

Η αναλογία αυτή έχει επαληθευτεί επανειλημμένα στο εργαστήριο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

___III

ΘΕΩΡΙΑ

ΜΕΤΑΤΡΟΠΩΝ ΦΑΣΕΩΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

XIX

ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

ΠΡΟΣ ΓΑΛΑΤΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

9

ΚΡΙΣΙΜΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Α. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Κρίσιμα ονομάζονται τα φαινόμενα που συνοδεύουν μια συνεχή (δεύτερης ή ανώτερης τάξης) μετατροπή φάσεως. Χαρακτηριστικό παράδειγμα κρίσιμου φαινομένου είναι η εμφάνιση αυθόρμητης μαγνήτισης (απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου) σε σιδηρομαγνητικό υλικό για θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου Curie $T_c \sim 10^3$ [βλέπε Σχ. 3.27÷30].

Πηγή της μαγνήτισης είναι το σπιν των ηλεκτρονίων σε ασυμπλήρωτους ατομικούς φλοιούς κυρίως d και f, μεταλλικών στοιχείων όπως Fe, Ni και Co. Κάθε σπιν έχει μαγνητική ροπή της τάξεως μιας μαγνητόνης Bohr [εξ. (2.30)] και αλληλεπιδρά με τους γείτονές του μέσω ηλεκτρικών *δυνάμεων ανταλλαγής*, που είναι αποτέλεσμα της άπωσης Coulomb και της απαγορευτικής αρχής Pauli. Όταν δυο σπιν είναι ομοπαράλληλα έχουν χαμηλότερη ενέργεια, γιατί λόγω της αρχής Pauli η μέση απόστασή τους είναι μεγαλύτερη παρά αν ήταν αντιπαράλληλα, και έτσι ελαττώνεται η ενέργεια Coulomb. Οι τροχιακές στροφορμές δεν συμμετέχουν στο φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού, ούτε και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των διπόλων που είναι πολύ ασθενέστερες από τις

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ηλεκτρικές δυνάμεις ανταλλαγής και παίζουν ρόλο μόνο στο σχηματισμό των περιοχών Weiss [βλέπε π.χ. Kittel (1976)].

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T<T_c$) ο προηγούμενος ενεργειακός (E) μηχανισμός ομοπαραλληλισμού των σπιν κυριαρχεί έναντι του αποπροσανατολιστικού εντροπικού (S) μηχανισμού στην έκφραση της ελεύθερης ενέργειας $F = E - TS$, οπότε επικρατεί στη ΘΙ [= ελάχιστο της F : εξ. (3.98, 6.158)] κάθε περιοχής Weiss *κατάσταση τάξης μακράς εμβέλειας*. Ποσοτικό μέτρο της κατάστασης αυτής είναι η μακροσκοπικά εμφανιζόμενη αυθόρμητη μαγνήτιση $\vec{M}$ (∝ παράμετρος τάξης). Η μαγνήτιση $\vec{M}$ επιλέγει τυχαία μια συγκεκριμένη κατεύθυνση $(\vec{M}/|\vec{M}|)$ στον χώρο κι έτσι παραβιάζει την πλήρη συμμετρία περιστροφής της Χαμιλτόνιας* .

Η κατάσταση ΘΙ μιας περιοχής Weiss σε $T < T_c$ είναι αναλλοίωτη μόνον ως προς στροφές γύρω από τον άξονα $\vec{M}$. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *αυθόρμητη παραβίαση της συμμετρίας* και συνοδεύει όλα σχεδόν τα κρίσιμα φαινόμενα [βλέπε π.χ. Le Bellac (1991)]. Ακριβέστερα, η ίδια η συμμετρία της Χαμιλτόνιας δεν αλλάζει ούτε "παραβιάζεται" αλλά παραμένει *αφανής*. Η παραβίαση γίνεται από την *κατάσταση* ΘΙ (⇐ ελάχιστο του αντίστοιχου δυναμικού *F*) της συμπυκνωμένης φάσης. Ένα απλό μηχανικό ανάλογο είναι η τελική κάμψη μιας συμμετρικής κατακόρυφης ράβδου υπό την πίεση διαρκώς αυξανόμενης κατακόρυφης δύναμης. Η καμπύλωση της ράβδου γίνεται σε τυχαίο επίπεδο και παραβιάζει την αρχική συμμετρία περιστροφής του συστήματος.

Σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > T_c$) επικρατεί στην ελεύθερη ενέργεια $F = E-TS$ ο εντροπικός όρος $-TS$. Η αυθόρμητη μαγνήτιση τυχαιοποιείται και μηδενίζεται: το υλικό βρίσκεται στην παραμαγνητική φάση. Στο μικροσκοπικό επίπεδο διακρίνουμε [μέσω προσομοιώσεων σε υπολογιστή – βλέπε π.χ. Wilson (1979)] περιοχές "σπιν -πάνω" και περιοχές "σπιν-κάτω", η μέση γραμμική διάσταση των οποίων προσδιορίζει το λεγόμενο *μήκος συσχετισμού* ξ(T). Αν για παράδειγμα μπορούσαμε να κρατήσουμε σταθερό τον προσανατολισμό ενός

---

* Η επιλογή κατεύθυνσης $\vec{M}/M$ είναι *τυχαία* με την έννοια ότι αν ζεστάνουμε το υλικό πάνω από την T_c – ώστε να εξαφανιστεί η $\vec{M}$ – και μετά το ξαναχρυώσουμε κάτω από την T_c, η νέα αυθόρμητη μαγνήτιση παρουσιάζεται σε κατεύθυνση τελείως άσχετη με την πρώτη (γιατί το υλικό υπερθερμαινόμενο ξεχνά την "ιστορία" του!).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συγκεκριμένου σπιν i, τότε σε απόσταση $\xi(T)$ η μεγάλη πλειοψηφία (≈63%) των γειτονικών σπιν j θα είχε τον ίδιο προσανατολισμό όπως το i.

Όπως είπαμε στην § 6.Δ.3, ο στατιστικός συσχετισμός των δύο σπιν εκφράζεται ποσοτικά από τη συνδεμένη συνάρτηση συσχετισμού $G_c^{(2)}(r)$, που για μεγάλες αποστάσεις $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ και $|T - T_c| << T_c$ είναι ανάλογη του $e^{-r/\xi(T)}$

$$\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \equiv G_c^{(2)}(r) \propto e^{-r/\xi(T)} / r^{\zeta} , \quad \zeta = \text{σταθερά} \tag{9.1}$$

Καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται και πλησιάζει την κρίσιμη τιμή T_c, το μήκος συσχετισμού αυξάνει:

$$\xi(T) \propto |T - T_c|^{-\nu} , \quad |T - T_c| << T_c \tag{9.2}$$

Σε $T = T_c$ βρίσκει κανείς στατιστικές διακυμάνσεις και συσχετισμούς σε όλες τις κλίμακες μεγεθών, από τη μικροσκοπική ακτίνα Bohr μέχρι το μακροσκοπικό μήκος $V^{1/3}$ ($\rightarrow \infty$ στο θερμοδυναμικό όριο).

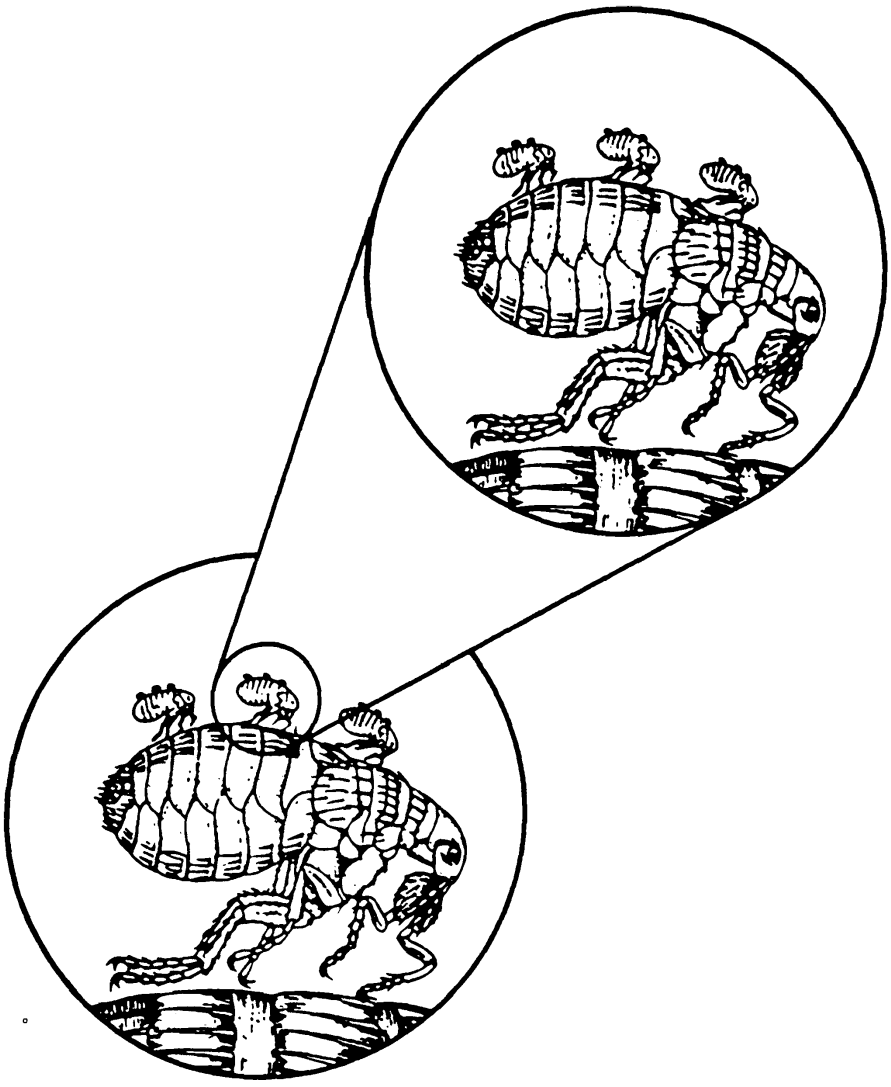
Η φυσική περιγραφή του κρίσιμου σημείου θεωρείται *αναλλοίωτη σε μετασχηματισμούς κλίμακας*, πράγμα που σημαίνει ποιοτικά ότι αν κάποιο μέρος του συστήματος μεγενθυνόταν έως ότου να φθάσει το μέγεθος του αρχικού συστήματος, θα ήταν αδύνατο να βρει κανείς φυσική διαφορά μεταξύ του μεγενθυσμένου μέρους και του αρχικού συνόλου [βλέπε π.χ. Σχήμα 9.1!]. Σε σύγχρονη γεωμετρική ορολογία λέμε ότι στο κρίσιμο σημείο το υλικό αποκτά *μορφοκλασματική δομή* (fractal). Βλέπε π.χ. Mandelbrot (1982), Coniglio (1989).

Σε κάθε μετατροπή φάσεως πραγματοποιείται το ακόλουθο "παράδοξο". ενώ αρχίζουμε από μια Χαμιλτόνια που κατά κανόνα περιέχει μόνον αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας (μεταξύ πλησιέστερων γειτόνων), συναντάμε συσχετισμούς μακράς ή και άπειρης εμβέλειας. Αυτοί οι συσχετισμοί αναιρούν όλα τα κλασσικά διαταρακτικά αναπτύγματα που εφαρμόζονται μόνο σε διακυμάνσεις μικροσκοπικής κλίμακας, ενώ όπως είπαμε, *όλες* οι κλίμακες συμβάλλουν στο κρίσιμο σημείο $T = T_c$.

Υπάρχει όμως και η θετική πλευρά αυτού του φαινομένου. Αφού μια μετατροπή φάσεως είναι ένα συνεργατικό φαινόμενο ευρείας κλίμακας, μπορεί να ελπίζει κανείς ότι μερικές από τις κρίσιμες ιδιότητες θα εξαρτώνται μόνον από πολύ αδρά χαρακτηριστικά του προβλήματος [όπως η διάσταση του χώρου (d), η διάσταση της παραμέτρου τάξης (D) και οι συμμετρίες των τοπικών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ζεύξεων] και όχι από τις λεπτομέρειες των αλληλεπιδράσεων. Αυτή η ιδιότητα – που ονομάζεται *παγκοσμιότητα* – υλοποιείται κατά κανόνα στο εργαστήριο.



Σχήμα 9.1. Αναλλοιότητα συστήματος σε μετασχηματισμούς κλίμακας :

Μεγάλοι ψύλλοι έχουν μικρότερους ψύλλους
πάνω στις πλάτες τους, που τους τσιμπούν.
Και οι μικρότεροι έχουν μικρότερους ακόμη.
Κι έτσι συνεχίζεται μέχρι το άπειρο !

< Προσαρμογή από Huang (1987) >

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΚΡΙΣΙΜΟΙ ΕΚΘΕΤΕΣ

Τα κρίσιμα εμπειρικά δεδομένα που χαρακτηρίζουν μια συνεχή μετατροπή φάσεως [βλέπε π.χ. Σχ. 3.23,29 και εξ. (9.2)] περιγράφονται φαινομενολογικά από την ακόλουθη ασυμπτωτικά εκθετική συμπεριφορά*

$$F_i(t) \sim |t|^{\lambda_i} = e^{\lambda_i \ln |t|}, \qquad t \equiv [(T - T_c)/T_c] \to 0 \tag{9.3}$$

Η παράμετρος

$$\lambda_i = \lim \frac{\ln |F_i(t)|}{\ln |t|}, \quad t \to 0 \tag{9.4}$$

λέγεται *κρίσιμος εκθέτης*.

ΑΣΚΗΣΗ. Να βρεθούν (όπου ορίζονται) οι κρίσιμοι εκθέτες λ_i των συναρτήσεων { $f_1(t) = At^{1/4} + Bt^{1/2} + \Gamma t$, $f_2(t) = At^{-2/3}(t + B)^{2/3}$, $f_3(t) = A\, t^2\, e^{1/t}$, $f_4(t) = A \ln |t| + B$, $f_5(t) = A - Bt^{1/2}$, $f_6(t) = A \ln |\exp(1/t^4) - 1|$ }.

Για μαγνητικό υλικό ΒΜΤ η συνάρτηση $F_i(t)$ παριστάνει συνήθως :

- **(i = 1)** Ειδική θερμοχωρητικότητα μηδενικού πεδίου, $c_B(|t|, B=0)$.
- **(i = 2)** Αυθόρμητη ειδική μαγνήτιση, $m(-t, B=0)$.
- **(i = 3)** Ισόθερμη επιδεκτικότητα μηδενικού πεδίου, $\chi_T(|t|, B=0)$.
- **(i = 4)** Κρίσιμη ειδική μαγνήτιση, $\lim m(-t, B)$ όταν $B \to 0$. Τον ρόλο της μεταβλητής t παίζει το μαγνητικό πεδίο.
- **(i = 5)** Κρίσιμη συνδεμένη συνάρτηση συσχετισμού σε μηδενικό πεδίο, $G_c^{(2)}(t=0, B=0, r)$. Τον ρόλο της μεταβλητής t παίζει το αντίστροφο μήκος r^{-1}.
- **(i = 6)** Μήκος συσχετισμού σε μηδενικό πεδίο, $\xi(|t|, B=0)$.

Για απλό ρευστό η αντίστοιχη συνάρτηση $F_i(t)$ είναι

- Ειδική θερμοχωρητικότητα σε σταθερό κρίσιμο όγκο, c_{V_c}.
- Διαφορά πυκνοτήτων υγρού - αερίου, $\varrho_L - \varrho_G$.
- Ισόθερμη συμπιεστότητα, k_T.

---

* Η σχέση (9.3) δίνει τον κυρίαρχο όρο μιας ασυμπτωτικής σειράς $F_i(t) = A|t|^{\lambda_i}(1 + B|t|^{\lambda_{i1}} + \Gamma|t|^{\lambda_{i2}} + \ldots)$, όπου $\lambda_{i1} < \lambda_{i2} < \ldots$. Βλέπε π.χ. Ycomans (1992).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

- Διαφορά πυκνοτήτων στην κρίσιμη ισόθερμο (t=0), $\varrho_L^{(c)} - \varrho_G^{(c)}$. Τον ρόλο της μεταβλητής t παίζει η διαφορά πιέσεων $P - P_c$.
- Κρίσιμη συνδεμένη συνάρτηση συσχετισμού, $G_c^{(2)}(r)$.
- Μήκος συσχετισμού σε κρίσιμο όγκο, ξ (|t|, $V=V_c$).

Για ιστορικούς λόγους έχει επικρατήσει ένας ανομοιόμορφος συμβολισμός των κρίσιμων εκθετών $\{\lambda_i\}$ με τα γράμματα του ελληνικού αλφαβήτου (α, β, γ, δ, η και ν), όπου

$$\lambda_1 = -\alpha,\ \lambda_2 = \beta,\ \lambda_3 = -\gamma,\ \lambda_4 = 1/\delta,\ \lambda_5 = d - 2 + \eta,\ \lambda_6 = -\nu \qquad (9.5)$$

Η κρίσιμη συμπεριφορά ενός απλού μαγνητικού συστήματος συνοψίζεται στον πίνακα 9.1. Στον πίνακα 9.2 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι κρίσιμοι εκθέτες απλού ρευστού

Πίνακας 9.1. Μαγνητικό υλικό

Εκθέτης	Ορισμός
α	$c_B(\|t\|, B=0) \sim \|t\|^{-\alpha}$
β	$m(-t, B=0) \sim (-t)^{\beta}$
γ	$\chi_T(\|t\|, B=0) \sim \|t\|^{-\gamma}$
δ	$m(t=0,B) \sim B^{1/\delta}$, $B \to 0$
η	$G_c^{(2)}(t=B=0, r) \sim r^{2-d-\eta}$
ν	$\xi(\|t\|, B=0) \sim \|t\|^{-\nu}$

Πίνακας 9.2. Απλό ρευστό

Ορισμός κρισίμων εκθετών
$c_{v_c} \sim \|t\|^{-\alpha}$
$(\varrho_L - \varrho_G) \sim (-t)^{\beta}$
$k_T \sim \|t\|^{-\gamma}$
$(\varrho_L - \varrho_G)\|_{t=0} \sim \|P - P_c\|^{1/\delta}$, $P \to P_c$
$G_c^{(2)}(r)\|_{t=0} \sim r^{2-d-\eta}$
$\xi(\|t\|, V=V_c) \sim \|t\|^{-\nu}$

3. ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΤΗΤΑ

Στον πίνακα 9.3 παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα κρίσιμων εκθετών διαφόρων μαγνητικών και ρευστών συστημάτων. Παρατηρεί κανείς με έκπληξη ότι οι κρίσιμοι εκθέτες τελείως διαφορετικών μετατροπών φάσεως, όπως π.χ. η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μετατροπή υγρού-αερίου Xe και ο διαχωρισμός μείγματος οργανικών ουσιών, είναι *ίσοι* μέσα στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων.

Το φαινόμενο αυτό κατά το οποίο ανόμοια συστήματα παρουσιάζουν την ίδια κρίσιμη συμπεριφορά, δηλαδή ίδιους κρίσιμους εκθέτες, λέγεται παγκοσμιότητα (universality). Μπορούμε να ταξινομήσουμε τα συστήματα σε *κατηγορίες παγκοσμιότητας* έτσι ώστε δυο συστήματα της ίδιας κατηγορίας παγκοσμιότητας να έχουν την ίδια διάσταση του χώρου των θέσεων d και την ίδια διάσταση D της παραμέτρου τάξης. Πειραματικά δεδομένα όπως αυτά του Πίνακα 9.3 ενισχύουν την άποψη ότι : "*όλα τα συστήματα που ανήκουν στην ίδια κατηγορία παγκοσμιότητας έχουν ίδιους κρίσιμους εκθέτες*".

	Xe	Δυαδικά Ρευστά	Ορείχαλ-κος βήτα	^{4}He	Fe	Ni
D	1	1	1	2	3	3
α	<0.2	0.113±.005	0.05±.06	-0.014±.016	-0.03±.12	0.04±.12
β	0.35±.015	0.322±.002	0.305±.005	0.34±.01	0.37±.01	0.358±.003
γ	$1.3^{+.1}_{-.2}$	1.239±.002	1.25±.02	1.33±.03	1.33±.015	1.33±.02
δ	$4.2^{+.6}_{-.3}$	4.85±.03		3.95±.15	4.3±.1	4.29±.05
η	0.1±.1	0.017±.015	0.08±.07	0.021±.05	0.07±.04	.041±.01
ν	≈ 0.57	0.625±.006	0.65±.02	.672±.001	0.69±.02	0.64±.1

Πίνακας 9.3. Κρίσιμοι εκθέτες διαφόρων συστημάτων. Οι εκθέτες α και β δυαδικών ρευστών αναφέρονται σε μεθανόλη-εξάνη, ενώ οι γ, η και ν είναι για μείγμα τριμεθυλοπεντάνης και νιτροεθάνης [Binney (1992)]. Η παράμετρος D είναι η διάσταση της αντίστοιχης παραμέτρου τάξης.

Ένας από τους κύριους στόχους της θεωρίας κρίσιμων φαινομένων είναι η εξήγηση της προηγούμενης πρότασης. Γιατί είναι πράγματι *παράδοξο* το ότι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαφορετικές ενδο-ατομικές δυνάμεις (που είναι υπεύθυνες για την ίδια την ύπαρξη της μετατροπής φάσεως σε μια ποικιλία κρίσιμων θερμοκρασιών) οδηγούν στην *ίδια* κρίσιμη συμπεριφορά.

B. ΜΟΝΤΕΛΟ ISING

1. ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Με βάση τη γνωστή απλουστευτική στρατηγική που ακολουθούν γενικά οι φυσικοί, ενισχυμένη μάλιστα από την αρχή της παγκοσμιότητας, προσπαθεί κανείς να περιγράψει το πολύπλοκο φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού με το απλούστερο δυνατό (αναλυτικά ή αριθμητικά επιλύσιμο) μοντέλο που περιέχει τα *ουσιώδη* χαρακτηριστικά του φαινομένου.

Το ουσιώδες χαρακτηριστικό του σιδηρομαγνητισμού όπως είπαμε στην § 9.A.1 είναι η αλληλεπίδραση των σπιν που τείνει να τα ευθυγραμμίσει ομοπαράλληλα. Ως **1ο** απλουστευτικό βήμα, αντικαθιστούμε λοιπόν στις πλεγματικές θέσεις τα άτομα από "ουδέτερα ηλεκτρόνια". Στη συνέχεια, περιορίζουμε τις μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις σπιν-σπιν σε αλληλεπιδράσεις μόνο μεταξύ *πλησιέστερων γειτόνων* (**2ο** βήμα) οπότε ο Χαμιλτόνιος τελεστής του σιδηρομαγνήτη (χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) γράφεται

$$\mathbf{H} = -J_0 \sum_{<jk>} \vec{\sigma}_j \cdot \vec{\sigma}_k \qquad (9.6)$$

Το σύμβολο <jk> δηλώνει τις πλησιέστερες πλεγματικές θέσεις j, k. Το μέγεθος $J_0 > 0$ είναι η σταθερά ζεύξης σε μονάδες ενέργειας, και $\vec{\sigma}_j = (\sigma_{jx}, \sigma_{jy}, \sigma_{jz})$. Οι τελεστικές συνιστώσες σπιν σ_{ja} (a = x,y,z) για το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην πλεγματική θέση j παριστάνονται στη βάση $\{s_{jz}\}$ από τους τρεις γνωστούς πίνακες Pauli [βλέπε εξ. (2.31,32]:

$$\left\{\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\}_j = \vec{\sigma}_j \qquad (9.7)$$

Η αλληλεπίδραση (9.6) ορίζει το *κβαντικό μοντέλο Heisenberg* (1928).



ΑΣΚΗΣΗ. Να λυθεί το μονοδιάστατο κβαντικό πρόβλημα Heisenberg σε υψηλή θερμοκρασία T με περιοδικές συνοριακές συνθήκες $\vec{\sigma}_{N+1} = \vec{\sigma}_1$, όπου N είναι ο αριθμός των σπιν. Να αποδειχθεί ότι σε πρώτη (μη τετριμμένη) αντίστροφη θερμοκρασιακή προσέγγιση η θερμοχωρητικότητα είναι $C_V = 3Nk{J_o}^2/(kT)^2$. [Αυτή η άσκηση είναι αξιοσημείωτη γιατί υπολογίζεται το C_V χωρίς προηγούμενη γνώση των ιδιοτιμών και ιδιοκαταστάσεων του τελεστή **H**].

< Υπόδειξη: $Z_N = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathbf{H}} = \mathrm{Tr}\,(1 - \beta\mathbf{H} + \beta^2\mathbf{H}^2/2 - ...)$, $\mathrm{Tr}\,\sigma_{ja} = 0$, a = x, y, z >.

Όποιος προσπάθησε να λύσει (ή καλύτερα να γενικεύσει!....) την προηγούμενη άσκηση, πρέπει σε κάποιο βαθμό να αντιλήφθηκε την αξεπέραστη αδυναμία αναλυτικής αντιμετώπισης του γενικού προβλήματος (9.6). Καταφεύγουμε λοιπόν στο **3ο** απλουστευτικό βήμα αντικατάστασης των μη μετατιθέμενων πινάκων $\vec{\sigma}_j$ με μοναδιαία κλασσικά ανύσματα $\vec{S}_j$. Έτσι φθάνουμε στο *κλασσικό μοντέλο Heisenberg* με το σκεπτικό ότι στην περιοχή ενός κρίσιμου σημείου $T_c \neq 0$ οι κβαντικές διακυμάνσεις είναι αμελητέες σε σύγκριση με τις (τεράστιες) στατιστικές. Δυστυχώς δεν υπάρχουν αναλυτικές λύσεις* , ούτε για το κλασσικό μοντέλο Heisenberg παρά μόνο σε διάσταση χώρου $d = 1$.

Στο τελευταίο (**4ο**) απλουστευτικό βήμα αντικαθιστούμε τα κλασσικά ανύσματα $\vec{S}_j$ από αριθμούς S_j που μπορούν να πάρουν μόνο δυο τιμές $S_j = +1$ ("πάνω") ή $S_j = -1$ ("κάτω"), οπότε καταλήγουμε στο περίφημο *μοντέλο Ising* (1925) με Χαμιλτόνια

$$H_I = - J_o \sum_{<jk>} S_j S_k , \qquad S_j = \pm 1, \quad S_k = \pm 1, \quad j, k = 1,2, ..., N \tag{9.8}$$

Ο βασικός περιορισμός του μοντέλου αυτού σε σύγκριση με τα μοντέλα Heisenberg είναι ότι κάθε πλεγματικό σπιν μπορεί να προσανατολίζεται κατά μήκος *ενός* μόνον άξονα. Ο άξονας αυτός (έστω z) μπορεί να είναι ένας άξονας συμμετρίας του κρυστάλλου, ή η διεύθυνση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Επομένως η διάσταση της παραμέτρου τάξης $m = <S_j>$ είναι $D = 1$ (βαθμωτό

---

* Οι τοπικοί συσχετισμοί σπιν, όπως ο εικονιζόμενος στο εξώφυλλο του ανά χείρας βιβλίου [βλέπε επεξήγηση στη σελ. 4] απαγορεύουν (μέχρι σήμερα) τον ακριβή υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού του κλασσικού μοντέλου Heisenberg για $d \geq 2$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

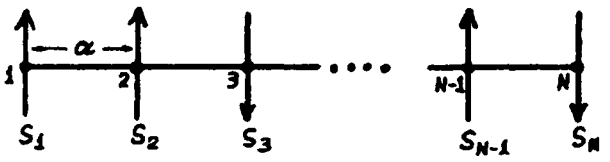
μέγεθος). Άρα το μοντέλο Ising ανήκει σε κατηγορία παγκοσμιότητας διαφορετική από εκείνη του κλασσικού μοντέλου Heisenberg που έχει $D = d$, γιατί η ειδική μαγνήτιση $\vec{m} = \langle \vec{S}_j \rangle$ είναι ένα d - διάστατο άνυσμα στον χώρο των θέσεων.

Όπως διαπιστώνεται στο εργαστήριο, το μοντέλο Ising (9.8) είναι ένα ποιοτικά σωστό πρότυπο σιδηρομαγνητισμού, σε ποσοτική όμως διαφωνία με το πείραμα.

2. ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ISING

i. ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Το μονοδιάστατο μοντέλο Ising είναι ένα από τα ελάχιστα μοντέλα στη στατιστική φυσική που είναι ακριβώς επιλύσιμο. Επιπλέον η λύση είναι αρκετά απλή, ώστε η θερμοδυναμική του προκύπτει χωρίς μεγάλη δυσκολία. Θεωρούμε ένα γραμμικό σιδηρομαγνήτη N ατόμων σταθεράς πλέγματος α, του οποίου τη μικροκατάσταση $|S_1 = 1, S_2 = 1, S_3 = -1, ..., S_N = -1 >$ απεικονίζει το Σχήμα 9.2.



Σχήμα 9.2. Μια από τις 2^N μικροκαταστάσεις ανοικτής μαγνητικής αλυσίδας Ising.

Η γενική Χαμιλτόνια Ising (9.8) γίνεται σε αυτή την περίπτωση

$$H_I = - J_0 \sum_{k=1}^{N-1} S_k S_{k+1} \qquad (9.9)$$



α. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

Η κανονική συνάρτηση επιμερισμού είναι

$$Z_N = \sum_{S_1=\pm1} \sum_{S_2=\pm1} \dots \sum_{S_N=\pm1} \exp\left[\beta J_o \sum_{k=1}^{N-1} S_k S_{k+1}\right] \tag{9.10}$$

Το τελευταίο σπιν S_N εμφανίζεται μόνο στον τελευταίο όρο $(\beta J_o S_{N-1} S_N)$ του αθροίσματος στον εκθέτη και επομένως μπορούμε αμέσως να βρούμε το άθροισμα ως προς S_N:

$$\sum_{S_N=\pm1} e^{\beta J_o S_{N-1} S_N} = e^{\beta J_o S_{N-1}} + e^{-\beta J_o S_{N-1}} = 2\cosh(\beta J_o S_{N-1}) = 2\cosh(\beta J_o)$$

γιατί το cosh ( ) είναι *άρτια* συνάρτηση. Η εξ. (9.10) γίνεται

$$Z_N = \sum_{S_1=\pm1} \dots\dots \sum_{S_{N-1}=\pm1} \exp\left[\beta J_o \sum_{k=1}^{N-2} S_k S_{k+1}\right] 2\cosh(\beta J_o)$$

$$= 2\cosh(\beta J_o) \cdot Z_{N-1} \tag{9.11}$$

Η (9.11) είναι μια αναδρομική σχέση που λύνεται αμέσως επαναληπτικά:

$$Z_N = (2\cosh \beta J_o)^2 \cdot Z_{N-2}$$

$$= (2\cosh \beta J_o)^3 \cdot Z_{N-3} = \dots = (2\cosh \beta J_o)^{N-2} \cdot Z_2 \tag{9.12}$$

Η δισωματιδιακή συνάρτηση επιμερισμού είναι

$$Z_2 = \sum_{S_1=\pm1} \sum_{S_2=\pm1} \exp(\beta J_o S_1 S_2) = \sum_{S_1=\pm1} 2\cosh \beta J_o = 4\cosh \beta J_o$$

Αντικατάσταση στην εξ. (9.12) δίνει το αποτέλεσμα

$$Z_N = 2(2\cosh \beta J_o)^{N-1} \tag{9.13}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι, λόγω των εξ. (9.13,6.19΄)

$$G_N = -kT \ln Z_N = -kT [\ln 2 + (N-1) \ln (2 \cosh \beta J_o)] \qquad (9.14)$$

Στο θερμοδυναμικό όριο (N>>1) μόνον ο όρος που είναι ανάλογος του N παραμένει. Άρα έχουμε

$$G_N \approx -N kT \ln(2 \cosh \beta J_o) \qquad (9.15)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Όταν απουσιάζει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, έχουμε $G_N = F_N = -kT \ln Z_N$. Όταν όμως υπάρχει μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B_o \hat{z}$, τότε προσθέτουμε στη Χαμιλτόνια (9.8) τον όρο αλληλεπίδρασης του κάθε σπιν με το εξωτερικό πεδίο, και αντί της εξ. (9.8) έχουμε

$$H_I = -J_o \sum_{<jk>} S_j S_k - B_o \sum_{k=1}^{N} S_k \quad , \; S_{j,k} = \pm 1, \; j,k = 1 \div N \qquad (9.16)$$

Το μέγεθος B_o μετριέται σε μονάδες ενέργειας. Σε αυτή την περίπτωση ισχύει

$$F_N(T,\bar{M}) \neq G_N(T,B) = -kT \ln Z_N(T,B) \qquad (9.17)$$

όπου $\bar{M} = <\Sigma^N_{k=1} S_k>$ είναι η μέση (αδιάστατη) μαγνήτιση του συστήματος. Με την προοπτική εισαγωγής εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [βλέπε εξ. (9.27)] προτιμήσαμε τον συμβολισμό G_N στην (9.14).

Η θερμοχωρητικότητα C_B μηδενικού μαγνητικού πεδίου συνάγεται από τις εξ. (3.115, 107) και (9.15):

$$C_B = -T \frac{\partial^2 G_N}{\partial T^2}\Big|_B = Nk \left(\frac{\beta J_o}{\cosh \beta J_o} \right)^2 \qquad (9.18)$$

Παρατηρούμε ότι το μέγεθος αυτό είναι η ίδια *συνεχής* συνάρτηση της θερμοκρασίας που προκύπτει από την εξ. [(6.35΄): $s = 1/2, \mu B \to J_o$] για τον ιδανικό παραμαγνήτη. Αυτό είναι ισχυρή ένδειξη ότι δεν υπάρχει πεπερασμένη κρίσιμη θερμοκρασία στο μονοδιάστατο μοντέλο Ising.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γ. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΥ

Ο υπολογισμός των συναρτήσεων συσχετισμού διευκολύνεται αν, στο πνεύμα της συζήτησης στην § 6.Δ.3, τροποποιήσουμε τη Χαμιλτόνια (9.9) ως εξής

$$H_I \rightarrow H_I' \equiv - \sum_{k=1}^{N-1} J_{ok}\ S_k\ S_{k+1} \tag{9.19}$$

Στην έκφραση (9.19) αντιστοιχεί η τροποποιημένη συνάρτηση επιμερισμού

$$Z_N' = \sum_{\{S_i\}} \exp\left[\beta \sum_{k=1}^{N-1} J_{ok}\ S_k\ S_{k+1}\right] \tag{9.19$_a$}$$

και η αντίστοιχη δισωματιδιακή συνάρτηση συσχετισμού

$$< S_k\ S_{k+1} >' = \frac{\partial}{\partial(\beta J_{ok})} \ln Z_N' \tag{9.19$_b$}$$

Κάθε δισωματιδιακός συσχετισμός πλησιέστερων γειτόνων στο αρχικό μοντέλο (9.9) προκύπτει από την εξ. (9.19$_b$), αν μετα την παραγώγιση θέσουμε $J_{ok} = J_o$ για κάθε $k = 1,...N$.

Η συνάρτηση επιμερισμού (9.19$_a$) υπολογίζεται όπως στη σελ. 247. Είναι χρήσιμο να ορίσουμε αδιάστατες ζεύξεις

$$\beta\ J_{ok} \equiv J_k \tag{9.20}$$

οπότε εύκολα διαπιστώνουμε (Άσκηση!) ότι η αναδρομική σχέση (9.11) γίνεται

$$Z'_N = 2 \cosh J_{N-1} \cdot Z'_{N-1} \tag{9.21}$$

με επαναληπτική λύση

$$Z_N' = 2^N \prod_{k=1}^{N-1} \cosh J_k \tag{9.22}$$

Πράγματι, η εξ. (9.22) καταλήγει στην εξ. (9.13) για $J_k = \beta\ J_o$, $k = 1 \div N$. Από τις εξ. (9.19$_b$, 22,20) έχουμε

$$G^{(2)}(k,k+1) \equiv <S_k\ S_{k+1}> = \tanh(\beta\ J_o) \tag{9.23}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η έκφραση (9.23) δίνει το συσχετισμό ζεύγους πλησιέστερων γειτόνων. Όταν τα σπιν είναι παρα-γείτονες, πώς συσχετίζονται; Αφού ισχύει $S_k^2 = 1$ για κάθε k έχουμε λόγω των εξ. (9.19_a, 22,20)

$$\langle S_k S_{k+2} \rangle' = \langle (S_k S_{k+1})(S_{k+1} S_{k+2}) \rangle' = \frac{1}{Z'_N} \frac{\partial^2 Z'_N}{\partial J_k \partial J_{k+1}}$$

$$= \tanh J_k \cdot \tanh J_{k+1} \qquad (9.24')$$

Αποκατάσταση της ισότητας των ζεύξεων στην προηγούμενη σχέση δίνει τον ζητούμενο συσχετισμό

$$G^{(2)}(k,k+2) \equiv \langle S_k S_{k+2} \rangle = \tanh^2 (\beta J_0) \qquad (9.24)$$

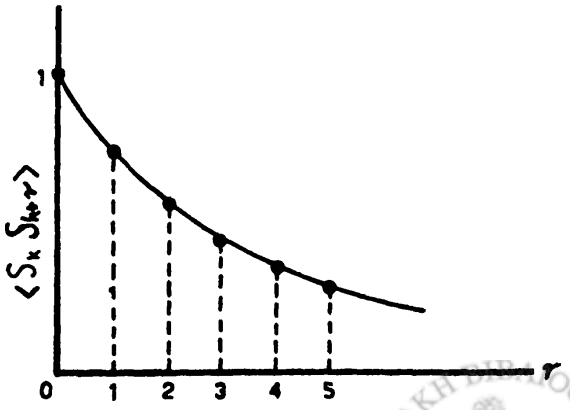
Οι προηγούμενοι συσχετισμοί (9.24΄,24) γενικεύονται αμέσως για οποιαδήποτε πλεγματική απόσταση r μεταξύ των δύο σπιν :

$$\langle S_k S_{k+r} \rangle' = \frac{1}{Z'_N} \frac{\partial}{\partial J_k} \frac{\partial}{\partial J_{k+1}} \cdots \frac{\partial}{\partial J_{k+r-1}} (Z'_N) = \prod_{j=1}^{r} \tanh J_{k+j-1} \qquad (9.25')$$

και

$$G^{(2)}(k,k+r) \equiv \langle S_k S_{k+r} \rangle = \tanh^r \beta J_0 \qquad (9.25)$$

αντίστοιχα. Για πεπερασμένες θερμοκρασίες $T = 1/k\beta$ ισχύει $\tanh \beta J_0 < 1$ και επομένως η συνάρτηση συσχετισμού (9.25) είναι φθίνουσα συνάρτηση της απόστασης των δύο σπιν, όπως δείχνει το Σχ. 9.3.



Σχήμα 9.3. Εξάρτηση του συσχετισμού δύο σπιν Ising από τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος της γραμμικής αλυσίδας του Σχ. 9.2.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αν δεχθούμε εδώ το αποτέλεσμα της εξ. (9.35) ότι η αυθόρμητη τοπική μαγνήτιση μηδενίζεται σε κάθε πλεγματική θέση, $\langle S_k \rangle = 0$ για κάθε $k = 1 \div N$, από την εξ. (9.25) προκύπτει

$$G_c^{(2)}(k,k+r) \equiv \langle S_k \, S_{k+r} \rangle - \langle S_k \rangle \langle S_{k+r} \rangle = \langle S_k \, S_{k+r} \rangle$$

$$= \exp [r \ln \tanh \beta J_o] \equiv \exp[- r/\xi(T)]$$

Άρα το μήκος συσχετισμού σε μονάδες πλεγματικής σταθεράς δίνεται από την εξίσωση

$$\xi(T) = | \ln \tanh (J_o/kT) |^{-1} \qquad (9.26)$$

Συμπεραίνουμε ότι το μήκος συσχετισμού απειρίζεται μόνο στο απόλυτο μηδέν (=κρίσιμο σημείο).

ΑΣΚΗΣΗ. Έστω ότι μηδενίζουμε τη συγκεκριμένη ζεύξη J_{oj} στην ανομοιογενή Χαμιλτόνια (9.19), οπότε η μαγνητική αλυσίδα κόβεται μεταξύ των σπιν j και j+1.

1ο) Να δειχθεί ότι τα δύο κομμάτια της αλυσίδας αποκτούν στατιστική ανεξαρτησία.

2ο) Να δειχθεί ότι αν η τομή γίνει μεταξύ του σπιν S_k και του σπιν S_{k+r}, η συνάρτηση συσχετισμού $\langle S_k \, S_{k+r} \rangle$ μηδενίζεται, ενώ αν η τομή γίνει σε άλλο σημείο της αλυσίδας, η συνάρτηση $\langle S_k \, S_{k+r} \rangle$ δεν επηρεάζεται.

ii. ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΣ ΣΕ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

α. ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Επιβάλλουμε τώρα στο Σχ. 9.2 περιοδικές συνοριακές συνθήκες, $S_{N+1} = S_1$, και τοποθετούμε το σύστημα των N σπιν σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B_o \hat{z}$. Έτσι καταλήγουμε στον *δακτύλιο* του Σχ.9.4.

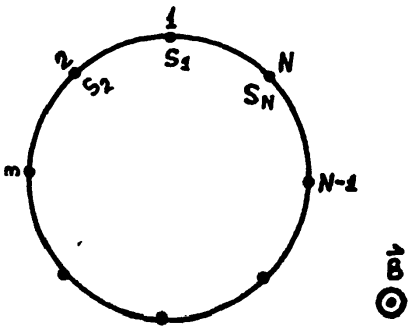
Θεωρούμε τη Χαμιλτόνια (9.16) και γράφουμε

$$-\beta H_I = J \sum_{k=1}^{N} S_k S_{k+1} + \frac{B}{2} \sum_{k=1}^{N} (S_k + S_{k+1}) \qquad (9.27)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι παράμετροι J, B είναι οι αδιάστατες θερμοκρασιακές ζεύξεις

$$J \equiv \beta J_0 \quad , \qquad B \equiv \beta B_0 \tag{9.28}$$



Σχήμα 9.4. Κλειστή μαγνητική αλυσίδα Ising σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$.

Άρα η συνάρτηση επιμερισμού γίνεται

$$Z_N(T,B_0) = \sum_{S_1}\sum_{S_2}\ldots\sum_{S_N}\exp\Big\{\sum_{k=1}^{N}\Big[J S_k S_{k+1} + \frac{B}{2}(S_k + S_{k+1})\Big]\Big\}$$

$$= \sum_{S_1}\sum_{S_2}\ldots\sum_{S_N}\prod_{k=1}^{N}\exp\Big[J S_k S_{k+1} + \frac{B}{2}(S_k + S_{k+1})\Big] \tag{9.29}$$

Ορίζουμε τώρα – λόγω της "υποβλητικής" μορφής της (9.29) – ένα 2×2 πίνακα $\mathbb{P}$, που λέγεται *πίνακας μεταφοράς*, ως εξής :

$$\langle S|\mathbb{P}|S'\rangle \equiv \exp\Big[J S S' + \frac{B}{2}(S+S')\Big] \leftrightarrow \mathbb{P} = \begin{pmatrix} e^{J+B} & e^{-J} \\ e^{-J} & e^{J-B} \end{pmatrix} \tag{9.30}$$

Η εξ. (9.29) δίνει

$$Z_N = \sum_{S_1}\sum_{S_2}\ldots\sum_{S_N}\langle S_1|\mathbb{P}|S_2\rangle\langle S_2|\mathbb{P}|S_3\rangle\ldots\langle S_N|\mathbb{P}|S_1\rangle = \sum_{S_1}\langle S_1|\mathbb{P}^N|S_1\rangle$$

$$= \mathrm{Tr}\,\mathbb{P}^N = \mathrm{Tr}\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix}\ldots\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix} = \lambda_1^N + \lambda_2^N \tag{9.31}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $\lambda_1 > \lambda_2$ είναι οι δύο πραγματικές ιδιοτιμές του συμμετρικού πίνακα $\mathbb{P}$. Στην προηγούμενη εξίσωση χρησιμοποιήθηκε η ιδιότητα του ίχνους (trace) να είναι αμετάβλητο σε μετασχηματισμούς ομοιότητας που διαγωνιοποιούν τον πίνακα, όπως έγινε και στην εξ. (5.42). Η χαρακτηριστική εξίσωση του πίνακα $\mathbb{P}$:

$$\begin{vmatrix} e^{J+B}-\lambda & e^{-J} \\ e^{-J} & e^{J-B}-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

δίνει το τριώνυμο $\lambda^2 - 2(e^J \cosh B)\,\lambda + (e^{2J} - e^{-2J}) = 0$ με ρίζες (ιδιοτιμές του $\mathbb{P}$)

$$\lambda_{1,2} = e^J \cosh B \pm \sqrt{e^{2J} \sinh^2 B + e^{-2J}} \qquad (9.32)$$

Ισχύει $\lambda_1 > \lambda_2 \geq 0$ για κάθε T, J_o, B_o (Άσκηση!)

β. ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ

Από την εξ. (9.31) προκύπτει η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$$G_N(T,B_o) = -kT \ln (\lambda_1^N + \lambda_2^N)$$

$$= -kT \ln [\lambda_1^N (1 + (\lambda_2/\lambda_1)^N)] \approx -NkT \ln \lambda_1 \qquad (9.33)$$

Στην τελευταία προσεγγιστική ισότητα χρησιμοποιήθηκε η μακροσκοπική ιδιότητα $N >> 1$. Σημειώστε ότι για μηδενικό μαγνητικό πεδίο, $B_o = 0$, η εξ. (9.32) δίνει $\lambda_1 = e^J + e^{-J} = 2 \cosh J$ και η εξ. (9.33) ταυτίζεται με την έκφραση (9.15). Αυτό σημαίνει ότι οι συνοριακές συνθήκες (ανοιχτής αλυσίδας ή περιοδικές), *δεν* επηρεάζουν τις στατιστικές ιδιότητες στο θερμοδυναμικό όριο, όπως είχαμε αποδείξει ότι ισχύει και για το ΤΚλΑ στην §5.Γ.2.

Η μέση τιμή ειδικής μαγνήτισης είναι, λόγω των εξ. (9.14, 27, 33)

$$\tilde{m} = \frac{\bar{M}}{N} = N^{-1} \sum_{\{S_i\}} (S_1 + S_2 + \ldots + S_N) \frac{e^{-\beta H}}{Z_N}$$

$$= -N^{-1} \left(\frac{\partial G_N}{\partial B_o}\right)_T = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial B}\Big|_T \qquad (9.34)$$

Από την εξίσωση (9.32) προκύπτει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\bar{m} = \frac{\sinh(\beta B_o)}{\sqrt{\sinh^2(\beta B_o) + e^{-4\beta J_o}}} \to 0 \quad \text{όταν } B_o \to 0, \quad \forall\, T > 0 \qquad (9.35)$$

Συμπεραίνουμε ότι *δεν* υπάρχει αυθόρμητη μαγνήτιση σε πεπερασμένη θερμοκρασία.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθούν οι σχέσεις $\langle S_1 \rangle = \langle S_2 \rangle = \ldots = \langle S_N \rangle = \bar{m} = Z_N^{-1}\, \mathrm{Tr}\, (\sigma_z\, P^N)$ και $\langle S_j\, S_k \rangle = Z_N^{-1}\, \mathrm{Tr}\, (\, \sigma_z\, P^{k-j}\, \sigma_z\, P^{N+j-k}\,)$, όπου $0 \le k\text{-}j \le N$. Ο πίνακας Pauli σ_z ορίζεται στην εξ. (2.31).

ΑΣΚΗΣΗ 2. Θεωρείστε το σύστημα του Σχ. 9.4 (με $\vec{B} = \vec{0}$) σε θερμοκρασία T. Ποιά είναι η πιθανότητα p_π δυο γείτονες (π.χ. τα S_1 , S_2) να έχουν ομοπαράλληλα σπιν; 2) Ποιά είναι η πιθανότητα p_α οι δυο γείτονες να έχουν αντιπαράλληλα σπιν;

*ΑΣΚΗΣΗ 3**. Έστω N = άρτιος στην προηγούμενη άσκηση. Να προσδιορισθεί μια νέα σταθερά ζεύξης J΄ έτσι ώστε η συνάρτηση $Z_N(T, B=0, J)$ να είναι ανάλογη της $Z_{N/2}(T, B=0, J')$. < Υπόδειξη: $\mathrm{Tr}\, P^N = \mathrm{Tr}\, (P^2)^{N/2}$ >.

3. ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ISING

i. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΑΝΑΠΤΥΓΜΑ

Θεωρούμε ένα δισδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα ("σκακιέρα"!) N σπιν, χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Υπάρχουν 4 πλησιέστεροι γείτονες για κάθε άτομο και επομένως 4 (N/2) = 2N *συνολικοί δεσμοί*, γιατί κάθε δεσμό τον μοιράζονται δυο σπιν. Η συνάρτηση επιμερισμού για το δισδιάστατο μοντέλο Ising είναι

$$Z(J) = \sum_{\{S_i\}} \exp\left[J \sum_{<ij>} S_i S_j\right] =$$

---

* Η μέθοδος αυτής της άσκησης έχει μεγάλη σημασία στη θεωρία *ομάδας ανακανονικοποίησης* [βλέπε π.χ. Huang (1987), Zinn-Justin (1989)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} \prod_{<ij>} \exp\{J\, S_i S_j\} \tag{9.36}$$

όπως συνάγεται από τις εξ. (9.8,28). Αφού για κάθε ζεύγος πλεγματικών θέσεων (i,j) είναι $S_iS_j = \pm 1$, ισχύουν οι ταυτότητες :

$$\frac{e^J + e^{-J}}{2} + (S_iS_j)\frac{e^J - e^{-J}}{2} \equiv \exp\{J\, S_iS_j\} \tag{9.37}$$

$$\exp\{J\, S_iS_j\} = (1 + S_iS_j\, \upsilon)\cosh J, \quad \upsilon \equiv \tanh J \tag{9.38}$$

Λόγω της ταυτότητας (9.38) η συνάρτηση επιμερισμού (9.36) γίνεται

$$Z(J) = \sum_{\{S_i\}} \prod_{<ij>} [(1 + \upsilon\, S_iS_j)\cosh J] \tag{9.39}$$

Σε κάθε ένα από τους 2N δεσμούς <ij> του πλέγματος αντιστοιχεί ένας παράγοντας [...] ανάλογος του cosh J. Επομένως ισχύει

$$Z(J) = \cosh^{2N} J \sum_{\{S_i\}} \prod_{<ij>} (1 + \upsilon\, S_iS_j)] \tag{9.40}$$

Αναπτύσσουμε το γινόμενο στην έκφραση (9.40) με τον γνωστό τρόπο πολλαπλασιασμού διωνύμων :

$$Z(J) = \cosh^{2N} J \sum_{\{S_i\}} [1 + \upsilon \sum_{<ij>} S_iS_j + \upsilon^2 \sum_{<ij>\neq<kl>} \sum (S_iS_j)(S_kS_l) + \dots] \tag{9.41}$$

Σε κάθε ζεύγος <ij> πλησιέστερων γειτόνων (S_iS_j) αντιστοιχούμε μια πλεγματική γραμμή (δεσμό). Επομένως σε κάθε όρο του *θερμοκρασιακού αναπτύγματος* (9.41) αντιστοιχεί ένα διάγραμμα. Για παράδειγμα, το Σχ. 9.5 παριστάνει τον όρο

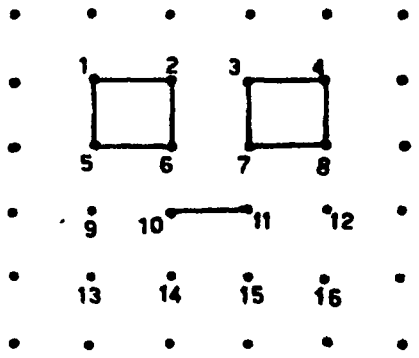
$$(S_1S_2)(S_3S_4)(S_5S_6)(S_1S_5)(S_2S_6)(S_3S_7)(S_4S_8)(S_7S_8)(S_{10}S_{11})$$

Επειδή κανένα ζεύγος S_iS_j δεν εμφανίζεται δύο φορές στην εξ. (9.41) [βλέπε π.χ. περιορισμό <ij> ≠ <kl>], κανένας δεσμός δεν διαγράφεται δύο φορές.

Παρατηρούμε τώρα ότι ισχύει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{S_i=\pm 1} S_i^{2n} = 2, \quad n = 0,1,2, \qquad \sum_{S_j=\pm 1} S_j^{2n+1} = 0, \quad n = 0,1, \quad \forall\, j = 1 \div N$$

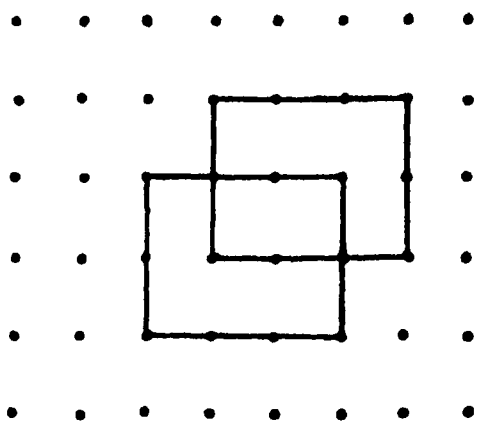


Σχήμα 9.5. Διαγραμματική αναπαράσταση ενός όρου του θερμοκρασιακού αναπτύγματος (9.41: N > 16).

Άρα, μόνον οι όροι του αναπτύγματος (9.41) στους οποίους *κάθε* σπιν S_j παρουσιάζεται άρτιες φορές (0,2 ή 4), δίνουν μη μηδενικό αποτέλεσμα μετά την άθροιση $\Sigma_{\{S_i\}}$. Το αποτέλεσμα αυτό για κάθε τέτοιο όρο είναι ίσο με

$$v^L \sum_{\{S_i\}} 1 = 2^N v^L \tag{9.42}$$

όπου L είναι ο αριθμός δεσμών του αντίστοιχου διαγράμματος.



Σχήμα 9.6. Ένα άρτια κλειστό διάγραμμα που έχει μη μηδενική συνεισφορά στη συνάρτηση επιμερισμού δισδιάστατου τετραγωνικού μοντέλου Ising.

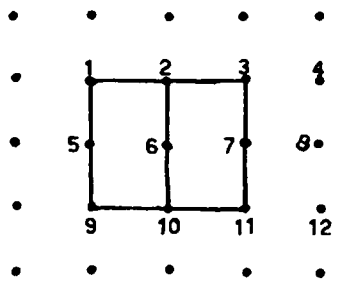
Συνεπώς μόνον όροι που αντιστοιχούν σε *άρτια κλειστά* διαγράμματα, όπως αυτό του Σχ. 9.6, συνεισφέρουν κατά $v^L 2^N$ στην εξ. (9.41). Ανοικτά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διαγράμματα, όπως αυτά του Σχ. 9.5, δεν συνεισφέρουν στη συνάρτηση επιμερισμού Z(J) γιατί περιέχουν περιττή δύναμη κάποιου βαθμού ελευθερίας S_i και μηδενίζονται στο τελικό κατασταστικό άθροισμα (9.41). Χρειάζεται όμως προσοχή, γιατί όλα τα κλειστά διαγράμματα δεν είναι άρτια κλειστά. Πράγματι, το διάγραμμα του Σχ. 9.7 περιέχει π.χ. τον παράγοντα S_2^3 και δίνει μηδέν όταν ο βαθμός ελευθερίας S_2 αθροισθεί ως προς τις δύο δυνατότητες $S_2 = \pm 1$.

Αν g(L) είναι ο αριθμός των άρτια κλειστών διαγραμμάτων συνολικού πλεγματικού μήκους L το καθένα, τότε σύμφωνα με το επιμέρους αποτέλεσμα (9.42) το τελικό άθροισμα (9.41) γίνεται

$$Z(J) = 2^N \cosh^{2N} J \sum_L g(L)\, v^L \qquad (9.43)$$



Σχήμα 9.7. Παράδειγμα κλειστού διαγράμματος με μηδενική συνεισφορά στο καταστατικό άθροισμα (9.41).

Σημειώστε ότι L = 0,4,6,8,... (άρτιος αριθμός), συνεπώς ισχύει η συμμετρική ιδιότητα

$$Z(J) = Z(-J)$$

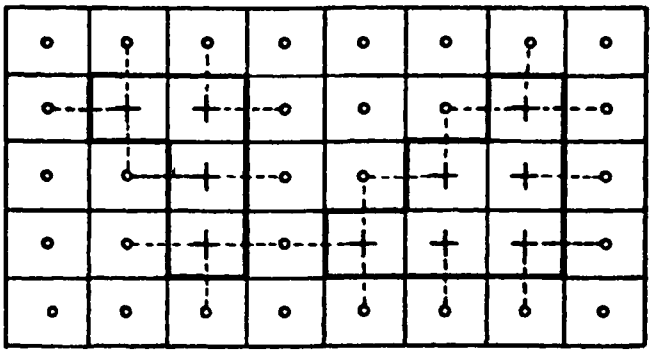
ii. ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Θεωρείστε ένα άρτια κλειστό διάγραμμα μήκους L, όπως το σύνθετο πολύγωνο έντονης γραμμής του Σχ. 9.8. Εισάγουμε νέες δίτιμες μεταβλητές σπιν ως εξής: στο *κέντρο* κάθε τετραγώνου, που χαρακτηρίζεται από (παλιά) μεταβλητή S_i στην κάτω αριστερά γωνία του, τοποθετούμε το νέο σπιν σ_i. Η μεταβλητή σ_i έχει τιμή $\sigma_i = +1$, αν το τετράγωνο βρίσκεται στο εσωτερικό του

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πολυγώνου, ή $\sigma_i = -1$, αν το τετράγωνο βρίσκεται απ' έξω*. Κάθε δεσμός (– – –) μεταξύ ετερόσημων τιμών σ τέμνει έναν περιμετρικό δεσμό (——) του άρτια κλειστού διαγράμματος, και αντίστροφα.

Τα κέντρα των τετραγώνων του αρχικού πλέγματος σχηματίζουν ένα *νέο* τετραγωνικό πλέγμα που λέγεται *δυαδικό πλέγμα* [βλέπε π.χ. Baxter (1982)]. Εξετάζουμε τώρα την ισοδυναμία του αρχικού πλέγματος ("σκακιέρα") με το δυαδικό. Ο αριθμός των αρχικών θέσεων είναι $\sqrt{N} \times \sqrt{N} = N$, όσα τα σπιν. Ο αριθμός θέσεων του δυαδικού πλέγματος είναι όσα τα τετράγωνα της "σκακιέρας": $(\sqrt{N}-1) \times (\sqrt{N}-1) = N(1 - 1/\sqrt{N})^2 \approx N$, για $N >> 1$. Επομένως τα δύο πλέγματα έχουν ίδιο αριθμό θέσεων (N) στο μακροσκοπικό όριο που μας αφορά. Μπορούμε λοιπόν ισοδύναμα να μελετήσουμε το *ίδιο* φυσικό πρόβλημα Σ_N [= δισδιάστατος μαγνήτης Ising] τοποθετώντας τα N σπιν στις δυαδικές πλεγματικές θέσεις.



Σχήμα 9.8. Ένα (σύνθετο) άρτια κλειστό διάγραμμα συνολικού μήκους L μονάδων αρχικού πλέγματος (έντονη γραμμή) τέμνει L ετερόσημους δεσμούς (διακεκομμένες γραμμές) του δυαδικού πλέγματος.

Η συνάρτηση επιμερισμού στο δυαδικό πλέγμα σε θερμοκρασία T΄ είναι

$$Z(J') = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[J' \sum_{<ij>} \sigma_i\sigma_j\right] = \sum_{\sigma_1=\pm1} \sum_{\sigma_2=\pm1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm1} \prod_{<ij>} \exp\left[J' \sigma_i\sigma_j\right] \qquad (9.44)$$

---

* Εδώ βάζουμε μικρούς κύκλους (o) αντί αρνητικών προσήμων (-) για καλύτερη εμφάνιση του Σχ. 9.8.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $J' \equiv J_0/kT'$ είναι η νέα αδιάστατη σταθερά ζεύξης. Κάθε ετερόσημος δεσμός <ij> στην εξ. (9.44) έχει την ιδιότητα $\sigma_i\sigma_j = -1$ και συνεισφέρει έναν παράγοντα $e^{-J'}$ στο γινόμενο του β΄ μέλους, ενώ κάθε ομόσημος δεσμός <ij> έχει την ιδιότητα $\sigma_i\sigma_j = +1$ και συνεισφέρει έναν παράγοντα $e^{+J'}$. Αν σε μια μικροκατάσταση $\{\sigma_i\}$ υπάρχουν L ετερόσημοι δεσμοί, οι υπόλοιποι (2N - L) δεσμοί θα είναι προφανώς ομόσημοι. Η συνεισφορά αυτής της $\{\sigma_i\}$ στο γινόμενο του β΄ μέλους της (9.44) θα είναι

$$e^{-J'L}\, e^{J'(2N-L)} = e^{2J'N}\, e^{-2J'L}$$

Συμπεραίνουμε ότι το καταστατικό άθροισμα (9.44) μπορεί να γραφεί

$$Z(J') = e^{2J'N} \sum_L n(L)\, e^{-2J'L}$$

όπου $n(L)$ είναι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων $\{\sigma_i\}$ που έχουν L ετερόσημους δεσμούς. Όπως είπαμε, σε κάθε ετερόσημο δυαδικό δεσμό αντιστοιχεί ένας περιμετρικός δεσμός άρτια κλειστού διαγράμματος [βλέπε Σχ. 9.8]. Άρα θα έχουμε

$$n(L) = g(L)$$

όπου το $g(L)$ ορίσθηκε στην εξ. (9.43). Συνδυασμός των δύο τελευταίων εξισώσεων δίνει

$$Z(J') = e^{2J'N} \sum_L g(L)\, e^{-2J'L} \qquad (9.45)$$

ΑΣΚΗΣΗ. Πάρτε μια σκακιέρα (ή ισοδύναμο υποκατάστατο) και σημειώστε πάνω στην επιφάνειά της όποια μικροκατάσταση $\{\sigma_i\}$ του δυαδικού πλέγματος θέλετε. Να εντοπιστούν οι ετερόσημοι δυαδικοί δεσμοί και να ζωγραφιστεί το άρτια κλειστό διάγραμμα που αντιστοιχεί σε αυτή τη $\{\sigma_i\}$. Να βρεθεί η συνεισφορά του άρτια κλειστού διαγράμματος στη $Z(J)$, καθώς και η συνεισφορά της μικροκατάστασης $\{\sigma_i\}$ στη συνάρτηση επιμερισμού $Z(J')$.

Οι εξ. (9.43,45) εκφράζουν την *ίδια* συνάρτηση επιμερισμού, αλλά σε διαφορετική θερμοκρασία και συναρτησιακή μορφή η καθεμιά. Αυτό συνέβη γιατί ακολουθήσαμε διαφορετικό υπολογιστικό τρόπο κάθε φορά. Στην εξ. (9.43) χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασιακό ανάπτυγμα ως προς $v = \tanh(J_0/kT)$, ενώ στην

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εξ. (9.45) υπολογίσθηκε κατευθείαν η συνεισφορά κάθε μικροκατάστασης με το τέχνασμα του δυαδικού πλέγματος.

Θέλουμε τώρα να συνδέσουμε τις τιμές Z(J) και Z(J΄). Για να απαλλαγούμε από τα άγνωστα αθροίσματα στα δεύτερα μέλη των (9.43,45) απαιτούμε η θερμοκρασία T΄ (που μέχρι τώρα ήταν ανεξάρτητη από την T) να γίνει τέτοια *συνάρτηση* της T, ώστε να ισχύει

$$e^{-2J'} = \upsilon \equiv \tanh J \qquad (9.45_a)$$

Από την προηγούμενη συνθήκη προκύπτει

$$J' = 2^{-1} \, | \ln \tanh J | \qquad (9.45_b)$$

Σημειώστε ότι το όρισμα του λογαρίθμου είναι μικρότερο από τη μονάδα. Η έκφραση (9.43), λόγω των εξ. (9.45, $45_{a,b}$), γίνεται*

$$Z(J) = \sinh^N(2J) \; Z(J' = 2^{-1} \, | \ln \tanh J \, |) \quad , \forall \; J \equiv J_0 / kT \qquad (9.46)$$

Η προηγούμενη σχέση είναι μια *ταυτότητα* ως προς J. Συνδέει δύο διαφορετικές εν γένει τιμές της ίδιας (άγνωστης) συνάρτησης επιμερισμού. Πράγματι, σύμφωνα με την εξ. (9.45_a) όταν αυξάνει το J, ελαττώνεται το J΄.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs *ανά πλεγματική θέση* στο θερμοδυναμικό όριο:

$$g(J, B_0=0) \equiv - kT \lim [N^{-1} \ln Z_N (J, B_0=0)] , \quad N \to \infty$$

επαληθεύει, λόγω της σχέσης (9.46), την ταυτότητα

$$g(J, B_0=0) \equiv - kT \ln \sinh (2J) + g(J' = 2^{-1} \, | \ln \tanh J \, |, B_0=0) \qquad (9.47)$$

Από την (9.47) προσδιορίζεται η κρίσιμη θερμοκρασία με το εξής σκεπτικό. Ξέρουμε ότι σε ένα κρίσιμο σημείο T_c η ελεύθερη ενέργεια g(T,B) δεν είναι αναλυτική συνάρτηση (αλλιώς θα υπήρχαν στο T_c οι παράγωγοι κάθε τάξης, πράγμα άτοπον εξ ορισμού του μεγέθους T_c). Επομένως δεν είναι αναλυτική η $g(J, B_0=0)$ στο J_c. Από την ταυτότητα (9.47) συμπεραίνουμε [επειδή ο όρος $- kT \ln \sinh (2J)$ *είναι* αναλυτική συνάρτηση του J] ότι η ελεύθερη ενέργεια δεν είναι αναλυτική ούτε στο $J_c' = (1/2) \, | \ln \tanh J_c \, |$. Άρα θα πρέπει κανονικά να έχουμε δύο κρίσιμα σημεία: το J_c εξ υποθέσεως, και το J_c' λόγω της ταυτότητας

---

* Υπενθυμίζεται η ταυτότητα $2 \sinh J \cosh J \equiv \sinh 2J$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(9.47). Αν όμως *υποθέσουμε* ότι το σύστημα που μελετάμε έχει *μόνο ένα* κρίσιμο σημείο J_c, τότε θα έχουμε $J_c' = J_c$, από την οποία προκύπτει λόγω της εξ. (9.45 $_a$)

$$\tanh J_c = \exp(-2J_c) \tag{9.48}$$

Θέτουμε $x \equiv \exp(-2J_c)$ και η συνθήκη (9.48) γίνεται $x^2 + 2x - 1 = 0$ με αποδεκτή ρίζα (> 0) την $x = -1 + \sqrt{2}$, που ισοδυναμεί με

$$J_c = 2^{-1} \ln(1 + \sqrt{2}) \tag{9.49}$$

Από την εξ. 9.49) και τον ορισμό $J \equiv \beta J_0 = J_0/kT$ προκύπτει η κρίσιμη θερμοκρασία για το δισδιάστατο τετραγωνικό μοντέλο Ising

$$T_c = \frac{2J_0}{k \ln(1 + \sqrt{2})} \tag{9.50}$$

Η μέθοδος αυτή προσδιορισμού της κρίσιμης θερμοκρασίας οφείλεται στους H. Kramers και G. Wannier (1941). Τρία χρόνια αργότερα, ο L. Onsager (1944) παρουσίασε την πλήρη λύση του προβλήματος αθροίζοντας τη σειρά (9.43) στο θερμοδυναμικό όριο. Το εκπληκτικό αυτό μαθηματικό επίτευγμα, παρά τις μεταγενέστερες απλοποιήσεις του, εξακολουθεί να παρουσιάζει μεγάλες υπολογιστικές δυσκολίες [βλέπε π.χ. Stanley (1971), Plischke (1989)].

Γ. ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΣΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

1. ΑΥΤΟΣΥΝΕΠΗΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Η θεωρητική αντιμετώπιση συστημάτων που υφίστανται μετατροπή φάσεως απαιτεί εν γένει τη χρήση προσεγγιστικών μεθόδων. Μια τέτοια μέθοδος, που ήταν το θεμέλιο όλων σχεδόν των θεωριών πολλών σωμάτων πριν από το 1970, είναι η προσέγγιση αυτοσυνεπούς (ή μοριακού) πεδίου και προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Weiss το 1907. Για να επεξηγήσουμε τη μέθοδο, την εφαρμόζουμε στο μαγνήτη Ising.

Η κεντρική ιδέα είναι να επιλέξουμε ένα συγκεκριμένο σωματίδιο του συστήματος (π.χ. το σπιν της πλεγματικής θέσης #1) και να υποθέσουμε ότι ο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

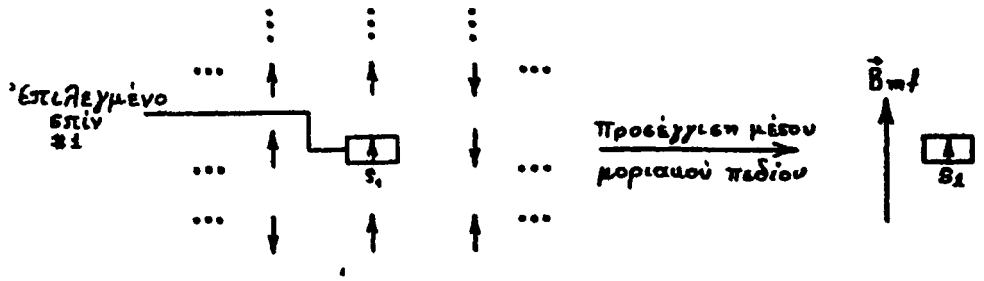
ρόλος των γειτονικών σωματιδίων είναι να σχηματίζουν ένα μέσο μοριακό (μαγνητικό) πεδίο $\vec{B}_{mf}$ που δρα στο επιλεγμένο σωματίδιο. Βλέπε Σχ. 9.9.

Παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου $\vec{B} = B_o \hat{z}$, η Χαμιλτόνια Ising (9.16) γράφεται

$$H_I = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} J_{jk} S_j S_k - B_o \sum_{k=1}^{N} S_k \qquad (9.51)$$

όπου

$$J_{jk} = J_{kj} \equiv \begin{cases} J_o & , (j,k) = <jk> \\ 0 & , (j,k) \neq <jk> \end{cases} \qquad (9.52)$$



Σχήμα 9.9. Προσεγγιστική αναγωγή ενός πολυ-σωματιδιακού προβλήματος σε πρόβλημα ενός σωματιδίου εντός μέσου μοριακού πεδίου $\vec{B}_{mf}$.

Προσέγγιση μέσου πεδίου (mean field) στη Χαμιλτόνια (9.51) σημαίνει

$$\sum_{j,k}^{N} J_{jk} S_j S_k \approx \sum_{j,k}^{N} J_{jk} [<S_j> S_k + S_j <S_k> - <S_j> <S_k>] \qquad (9.53)$$

Κατά συνέπεια, στην ίδια προσέγγιση θα έχουμε

$$<\sum_{j,k} J_{jk} S_j S_k> \approx \sum_{j,k} J_{jk} [<S_j> <S_k>] , \qquad \forall J_{jk}$$

δηλαδή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$< S_j S_k > \approx <S_j><S_k> \equiv <S_j S_k>_{mf} \Rightarrow G_c(S_j, S_k)\,|_{mf} = 0 \qquad (9.54)$$

Άρα τα σπιν θεωρούνται στατιστικά ανεξάρτητα στην προσέγγιση μέσου πεδίου.

Πράγματι, εφαρμόζοντας την προσέγγιση (9.53) στη Χαμιλτόνια (9.51) έχουμε

$$H_I \approx H_{mf} \equiv -\frac{1}{2}\sum_{j,k} J_{jk}\,[<S_j> S_k + S_j <S_k> - <S_j><S_k>] - B_o \sum_{k=1}^{N} S_k$$

Αν δεχτούμε περιοδικές συνοριακές συνθήκες, όλα τα σπιν αλληλεπιδρούν ισοδύναμα στην εξ. (9.51), οπότε ισχύει για την παράμετρο τάξης m και για κάθε j,k :

$$<S_j> = <S_k> = <S_1> \equiv m \qquad (9.54')$$

Επομένως η προηγούμενη προσέγγιση γράφεται

$$H_{mf} = -\frac{<S_1>}{2}\Big[\sum_{j,k} J_{jk} S_k + \sum_{j,k} J_{jk} S_j\Big] + \frac{<S_1>^2}{2}\sum_{j,k} J_{jk} - B_o \sum_{j=1}^{N} S_j$$

Τα δύο πρώτα αθροίσματα δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα, λόγω της συμμετρικότητας των ζεύξεων (9.52), οπότε ισχύει

$$H_{mf} = -<S_1>\sum_{j=1}^{N} S_j \sum_{k=1}^{N} J_{jk} - B_o \sum_{j=1}^{N} S_j + \frac{<S_1>^2}{2}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} J_{jk} \qquad (9.55)$$

Αν έχουμε q πλησιέστερους γείτονες ανά σπιν, θα ισχύει λόγω του ορισμού (9.52)

$$\sum_{k=1}^{N} J_{jk} = q\,J_o \qquad (9.56)$$

και η εξ. (9.55) δίνει το ιδανικό άθροισμα

$$H_{mf} = -\sum_{j=1}^{N}\Big[S_j\,(B_o + q\,J_o <S_1>) - \frac{qJ_o}{2}<S_1>^2\Big] \equiv \sum_{j=1}^{N} H_j \qquad (9.57)$$

Βλέπουμε ότι το πολύπλοκο πρόβλημα Ising σε d-διαστάσεις (που είναι ένα γνήσιο πρόβλημα N σωμάτων) ανάγεται στην προσέγγιση μέσου πεδίου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ουσιαστικά στο γνωστό πρόβλημα ιδανικού παραμαγνήτη (§6.Γ.1) σε μαγνητικό πεδίο $B_o + B_{mf}$, όπου

$$B_{mf} = q J_o \langle S_1 \rangle \tag{9.58}$$

Ο ιδανικός παραμαγνήτης ανάγεται αμέσως [βλέπε εξ. (6.35)] σε πρόβλημα *ενός* σώματος: κάθε σπιν (S_j) "ζει στο δικό του στατιστικό νησί", προσανατολιζόμενο "πάνω" ($S_j = +1$) ή "κάτω" ($S_j = -1$) σε ένα ενεργό μαγνητικό πεδίο, που αποτελείται από το αρχικό πεδίο B_o και ένα μέσο μοριακό πεδίο B_{mf} οφειλόμενο στους q πλησιέστερους γείτονές του.

Το B_{mf} προσδιορίζεται με *αυτοσυνεπή* τρόπο ως εξής. Πηγή του μέσου πεδίου είναι η ειδική μαγνήτιση $m = \langle S_1 \rangle$. Βλέπε εξ. (9.54΄, 58). Το μέγεθος $\langle S_1 \rangle$ προσδιορίζεται από το μέσο πεδίο $q J_o \langle S_1 \rangle$ μέσω της Χαμιλτόνιας H_1 που ορίζεται στην εξ. (9.57). Από τον ορισμό μέσης στατιστικής τιμής κατά Boltzmann προκύπτει, όπως στην εξ. (9.34: N = 1),

$$\langle S_1 \rangle = \frac{e^{B+qJ\langle S_1\rangle} - e^{-B-qJ\langle S_1\rangle}}{e^{B+qJ\langle S_1\rangle} + e^{-B-qJ\langle S_1\rangle}} = \frac{\mathrm{Tr}\,\sigma_{1z}\, e^{-\beta H_1}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_1}} \tag{9.59}$$

Ο τελεστής σ_{1z} παριστάνεται από τον πίνακα Pauli σ_{1z} της εξ. [(9.7) : j = 1]. Έχουμε λοιπόν αυτοσυνεπή προσδιορισμό της ειδικής μαγνήτισης $\langle S_1 \rangle$, ή ισοδύναμα του B_{mf}, μέσω της υπερβατικής εξίσωσης

$$\langle S_1 \rangle = \tanh[B_o/kT + q J_o \langle S_1 \rangle / kT] \tag{9.60}$$

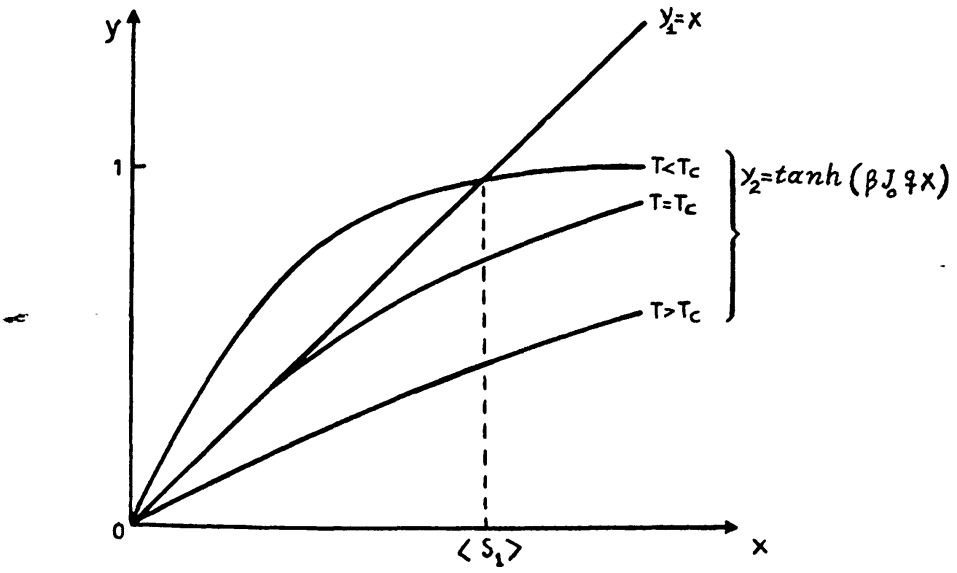
Σημειώστε ότι ο τετραγωνικός όρος $\propto \langle S_1 \rangle^2$ στην εξ. (9.57) δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα (9.59), γιατί είναι ανεξάρτητος από τις ιδιοτιμές $S_1 = \pm 1$ και ως κοινός παράγοντας σε αριθμητή και παρονομαστή του κλάσματος (9.59) εξαφανίζεται.

Στο Σχ. 9.10 λύνεται γραφικά η εξ. (9.60) στο όριο αυθόρμητης μαγνήτισης $B_o \to 0$. Σε θερμοκρασίες $T > T_c$, η καμπύλη $y_2 = \tanh(q J_o x/kT)$ τέμνει τη σταθερή ευθεία $y_1 = x$ μόνο στο σημείο $\langle S_1 \rangle = 0$ (παραμαγνητική φάση). Για θερμοκρασίες $T < T_c$, εκτός από τη λύση $\langle S_1 \rangle = 0$, υπάρχει και μια δεύτερη λύση σε πεπερασμένη τιμή $\langle S_1 \rangle \neq 0$ αυθόρμητης μαγνήτισης (σιδηρομαγνητική φάση). Στην Άσκ. 1 της επόμενης §Γ.2 (σελ. 268) ζητείται να αποδειχθεί ότι η λύση $\langle S_1 \rangle = 0$ αντιστοιχεί σε μέγιστο, ενώ η $\langle S_1 \rangle \neq 0$ σε ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας. Άρα, κατάσταση ΘΙ του μαγνητικού συστήματος $\Sigma_N (T < T_c)$ είναι η σιδηρομαγνητική φάση. Από το Σχ. 9.10 αντιλαμβάνεται κανείς ότι κρίσιμη

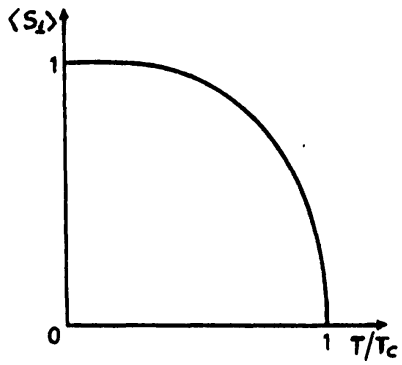
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

είναι εκείνη η θερμοκρασία στην οποία εξισώνονται οι δύο κλίσεις στην αρχή των αξόνων :

$$\frac{dy_1(0)}{dx} = \frac{dy_2(0)}{dx} \Rightarrow T_c = q J_o / k \qquad (9.61)$$



Σχήμα 9.10. Γραφική λύση της υπερβατικής εξ. (9.60) στο όριο $B_o \to 0$. Η κρίσιμη θερμοκρασία είναι $T_c = qJ_o/k$.



Σχήμα 9.11. Μοντέλο Ising στην προσέγγιση μέσου πεδίου: μεταβολή της αυθόρμητης μαγνήτισης με τη θερμοκρασία T ($\leq T_c$).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σημειώνουμε ότι η κρίσιμη θερμοκρασία (9.61) εξαρτάται από τον αριθμό των πλησιέστερων γειτόνων ανά σπιν και από τη σταθερά ζεύξης, αλλά όχι από τη διάσταση d. Συμπεραίνουμε ότι η θεωρία μέσου πεδίου προβλέπει *λανθασμένα* [βλέπε ακριβές αποτέλεσμα (9.35)] ότι στο μονοδιάστατο μοντέλο Ising υπάρχει αυθόρμητη μαγνήτιση σε πεπερασμένη κρίσιμη θερμοκρασία!

Ακολουθώντας την τομή των δύο καμπυλών $y_{1,2}(x)$ του Σχ. 9.10 στο διάστημα $T \in [0, T_c]$, διαπιστώνουμε ότι η αυθόρμητη ειδική μαγνήτιση $\langle S_1 \rangle$ ελαττώνεται συνεχώς από το 1 μέχρι το 0. Άρα η μετατροπή φάσεως είναι *συνεχής*. Στο Σχ. 9.11 απεικονίζεται η εξάρτηση της $\langle S_1 \rangle$ από τη θερμοκρασία.

ΑΣΚΗΣΗ. Να συγκριθεί αριθμητικά η ακριβής τιμή κρίσιμης θερμοκρασίας (9.50) του δισδιάστατου μοντέλου Ising με τον προσεγγιστικό υπολογισμό (9.61). Τί συμπεραίνετε;

2. ΜΕΤΑΒΛΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Ένας συστηματικότερος και πληρέστερος τρόπος παρουσίασης της θεωρίας μέσου πεδίου είναι μέσω της ανισότητας Bogoliubov [βλέπε σελ. 187]:

$$F[H] \leq F_0[H_0(\alpha)] + \langle H - H_0(\alpha) \rangle_0 \equiv \Phi(\alpha) \tag{9.62}$$

όπου $F[H] \equiv -kT \ln (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})$ είναι η άγνωστη ελεύθερη ενέργεια του υπό μελέτη συστήματος Χαμιλτόνιας H (π.χ. $H = H_I$). Το μέγεθος $H_0(\alpha)$ είναι μια δοκιμαστική επιλύσιμη Χαμιλτόνια εξαρτώμενη από μια ή περισσότερες παραμέτρους α, ενώ $F_0[H_0(\alpha)] \equiv -kT \ln (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0(\alpha)})$ είναι η αδιατάρακτη ελεύθερη ενέργεια. Ο μέσος όρος $\langle \ldots \rangle_0$ σημαίνει $\mathrm{Tr}\,(\ldots)\, e^{-\beta H_0(\alpha)} / \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0(\alpha)}$.

Η *ελεύθερη ενέργεια μέσου πεδίου* ορίζεται ως το ελάχιστο, ως προς α, άνω φράγμα της $F[H]$

$$F_{mf} \equiv \mathrm{Min}_\alpha \{\Phi(\alpha)\} \tag{9.63}$$

Όπως εξηγήθηκε στην § 6.ΣΤ.2, η εξ. (9.63) δίνει τη βέλτιστη προσέγγιση της άγνωστης συνάρτησης $F[H]$ στα πλαίσια του επιλύσιμου μοντέλου $H_0(\alpha)$. Συνήθως επιλέγεται ως $H_0(\alpha)$ η Χαμιλτόνια ιδανικού συστήματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στην περίπτωση *d*-διάστατου μοντέλου Ising χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο [βλέπε εξ. (9.8)] :

$$H \equiv H_I (\vec{B} = 0) = - J_0 \sum_{<ij>} S_i S_j \tag{9.64}$$

επιλέγουμε ως $H_0(\alpha)$ εκείνη τη Χαμιλτόνια που περιγράφει ιδανικό παραμαγνήτη σε ένα προσδιοριστέο μαγνητικό πεδίο $\alpha \hat{z}$:

$$H_0(\alpha) \equiv - \alpha \sum_i S_i \quad , \quad \alpha \geq 0 \tag{9.65}$$

Κατά τα γνωστά από την § 6.Γ.1 [βλέπε εξ. (6.34: $x = 2\alpha/kT$)] η ελεύθερη ενέργεια του ιδανικού παραμαγνήτη είναι

$$F_0 \equiv - kT \ln Z[H_0] = G[H_0] = - N kT \ln (2 \cosh \beta\alpha) \tag{9.66}$$

Ισχύει ακόμη

$$<S_i>_0 = m = \tanh \beta\alpha \, , \quad i = 1 \div N \tag{9.67}$$

όπως απαιτούν οι εξ. (6.36, 38) όταν $N = 1$, $s\mu = 1$ και $x = 2\beta\alpha$.

Χρειαζόμαστε τώρα την ιδανική μέση τιμή της διαταραχής $(H - H_0)$

$$<H - H_0>_0 = - J_0 \sum_{<ij>} <S_i S_j>_0 + \alpha \sum_i <S_i>_0 \tag{9.67′}$$

Στον ιδανικό παραμαγνήτη κάθε σπιν είναι στατιστικά ανεξάρτητο από τα υπόλοιπα γιατί απουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν. Άρα για $i \neq j$ ισχύει $<S_i S_j>_0 = <S_i>_0 <S_j>_0 = m^2$, λόγω της εξ. (9.67). Ο συνολικός αριθμός δεσμών είναι

$$\sum_{<ij>} 1 = q N / 2$$

Επομένως η εξ. (9.67′) γίνεται

$$<H - H_0>_0 = - J_0 \frac{q N m^2}{2} + N \alpha m \tag{9.68}$$

Αντικατάσταση των εξ. (9.66, 68) στη σχέση (9.62) δίνει, λόγω της εξ. (9.67)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Phi(\alpha) = - NkT \ln (2 \cosh \beta\alpha) - \frac{J_o q N}{2} \tanh^2 \beta\alpha + N\alpha \tanh \beta\alpha \qquad (9.69)$$

Η συνθήκη τοπικού ακρότατου, $\partial_\alpha \Phi(\alpha) = 0$, απαιτεί [Άσκηση 1] :

$$\alpha = J_o q \tanh \beta\alpha \,, \quad \alpha \geq 0 \qquad (9.70)$$

Θετική λύση ($\alpha = \tilde{\alpha} > 0$) της υπερβατικής αυτής εξίσωσης υπάρχει μόνο για $T < T_c = J_o q/k$ [βλέπε Σχ. 9.10: $\langle S_1 \rangle \to \alpha/J_o q$]. Η λύση αυτή είναι το μέσο μοριακό πεδίο B_{mf} του Σχ. 9.9 [βλέπε επόμενη Ασκ.1]. Αντικατάσταση της εξ. (9.67) στην (9.70) δίνει

$$\alpha = J_o q \, m \qquad (9.70')$$

Απαλοιφή του α μεταξύ των εξ. (9.70,70′) οδηγεί στην ισοδύναμη συνθήκη ακρότατου ως προς m

$$m = \tanh (\beta J_o q \, m) \qquad (9.71)$$

Αλλαγή μεταβλητής ($\alpha \to \langle S_1 \rangle_o$) στη συνάρτηση (9.69), μέσω των δεσμών (9.70′,67), δίνει την εναλλακτική μορφή της Φ :

$$\Phi(m) = - NkT \ln (2 \cosh \beta J_o q m) + N J_o q \, m^2/2 \qquad (9.72)$$

Η συνάρτηση (9.72) έχει εκ κατασκευής ακρότατο στις λύσεις της υπερβατικής εξ. (9.71). Η ελεύθερη ενέργεια F_{mf} που ορίστηκε στην εξ. (9.63) είναι η ελάχιστη τιμή της (9.72) ως προς την παράμετρο τάξης $m = \langle S_1 \rangle_o$. Ο προσδιορισμός της αυθόρμητης ειδικής μαγνήτισης $\tilde{m}(T) = \langle S_1 \rangle_o |_{\tilde{\alpha}}$ γίνεται γραφικά όπως στα Σχ. 9.10,11 γιατί οι εξ. [(9.71,60) ταυτίζονται στο όριο $B_o \to 0$ και $\langle S_1 \rangle \to m$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθεί ότι για $T < T_c = J_o q/k$ η λύση $\tilde{m} = 0$ της εξ. (9.71) μεγιστοποιεί, ενώ η λύση $\tilde{m} > 0$ ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια (9.72). Να δοθεί μια πρόχειρη γραφική παράσταση της ειδικής ενέργειας $N^{-1} \Phi(m)$, για $T > T_c$ και $T \leq T_c$.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να λυθεί το κλασσικό μοντέλο Heisenberg

$$H = - J_o \sum_{<ij>} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στη θεωρία μέσου πεδίου, με δοκιμαστική Χαμιλτόνια

$$H_o = -\vec{B}\cdot\sum_{i=1}^{N}\vec{S}_i\ ,\quad \vec{B}=\vec{B}\,\vec{z}_o\ ,\quad \vec{B}=B\hat{z}\ ,\quad S_{i\alpha}\in[-1,+1]\ ,\quad \alpha=x,y,z$$

Να αποδειχθεί ακόμη ότι οι εξισώσεις οι αντίστοιχες των (9.70΄,72) είναι

$$\vec{B}=J_o q\,\vec{m}\ ,\qquad \Phi(\vec{m})=-kT\ln Z_o+J_o q\,N\,m^2/2\ ,\quad m_\alpha\equiv<S_{1\alpha}>,\ \alpha=x,y,z$$

3. ΚΛΑΣΣΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ

Σε ένα κλασικό ρευστό τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυναμική ενέργεια $U(\{\vec{r}_i\})$. Για N ταυτοτικά μόρια η συνάρτηση επιμερισμού (7.25) είναι

$$Z_N(T,V)=\frac{1}{h^{3N}N!}\int_\Gamma d^{3N}r\,d^{3N}p\ \exp\{-\beta[\sum_i\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}+U(\{\vec{r}_i\})]\}\qquad(9.73)$$

Σε αυτή την περίπτωση, προσέγγιση μέσου πεδίου είναι η υπόθεση ότι κάθε μόριο κινείται σε ένα μέσο βαθμωτό πεδίο $U_1(\vec{r})$ που συνοψίζει χονδρικά την παρουσία των υπολοίπων μορίων.

$$U(\{\vec{r}_i\})\approx U_{mf}\equiv\sum_{i=1}^{N}U_1(\vec{r}_i)\qquad(9.74)$$

Λόγω διαχωρισμού ορμών-θέσεων στην εξ. (9.73), η συνάρτηση Z_N παίρνει την παραγοντοποιημένη μορφή [βλέπε εξ. (6.41,40)]

$$Z_N=(2\pi mkT)^{3N/2}\,Q_N(V)\qquad(9.75)$$

Η *διαμορφωτική* συνάρτηση επιμερισμού ορίζεται ως :

$$Q_N(V)\equiv\frac{1}{h^{3N}N!}\int_V d^{3N}r\ \exp[-\beta\,U\{\vec{r}_i\}]\qquad(9.76)$$

Η προηγούμενη έκφραση, λόγω της προσέγγισης (9.74), παίρνει τη μορφή :

$$Q_N(V)\approx\frac{1}{h^{3N}N!}\{\int_V d^3r\ \exp[-\beta\,U_1(\vec{r})]\}^N\qquad(9.77)$$



Μας ενδιαφέρει τώρα ο υπολογισμός της μέσης πίεσης [βλέπε εξ. (6.19) και τη δεύτερη από τις εξ. (6.26)]

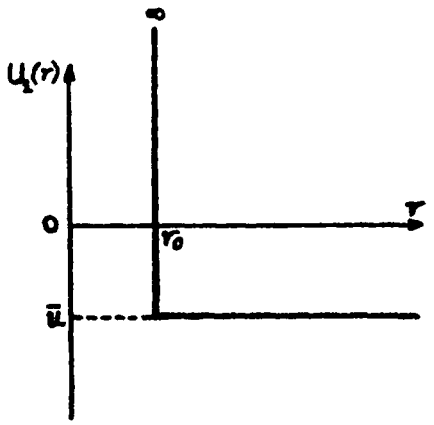
$$\bar{P} = \frac{\partial}{\partial V}(kT \ln Z_N)\Big|_T = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln \{ \int_V d^3r \exp[-\beta U_1(\vec{r})] \}\Big|_T$$

$$\equiv NkT \frac{\partial \ln I(V)}{\partial V}\Big|_T \qquad (9.78)$$

Η βέλτιστη μορφή του μέσου πεδίου $U_1(\vec{r})$ εξαρτάται βέβαια από το αρχικό δυναμικό, όπως εκθέσαμε στην προηγούμενη §2 [βλέπε π.χ. Reichl (1980)]. Εδώ όμως θα υποθέσουμε απλουστευτικά ότι το μέσο δυναμικό έχει τη μορφή του Σχ. 9.12

$$U_1(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & , \ |\vec{r}| < r_0 \\ \bar{u} < 0 & , \ |\vec{r}| > r_0 \end{cases} \qquad (9.79)$$

Κρατάμε στη χονδροειδή προσέγγιση (9.79) τα τελείως *ουσιώδη* χαρακτηριστικά των μοριακών αλληλεπιδράσεων του Σχ. 7.4, πού είναι :



Σχήμα 9.12. Μια απλουστευμένη μορφή μέσου μοριακού δυναμικού [βλέπε π.χ Reif (1965)].

• *Αποκλεισμός* κάθε μορίου από έναν όγκο :

$$V_{ex} \propto [\text{αριθμός υπολοίπων } (N - 1 \approx N) \text{ μορίων}], \ N >> 1 \qquad (9.80)$$

λόγω "σκληρο-πυρηνικής άπωσης" των μορίων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

• Μακράς εμβέλειας *έλξη*, σχεδόν ομοιόμορφα εξασκούμενης σε κάθε μόριο από τα υπόλοιπα (N-1) μόρια :

$$\tilde{u} \propto -\frac{(N-1)}{V} \propto -\frac{N}{V}\ , \quad N \gg 1 \tag{9.80΄}$$

Η εμφάνιση του V στον παρονομαστή οφείλεται στην εντατικότητα του $\tilde{u}$.

Το ολοκλήρωμα I(V) που ορίζεται στην τελευταία ταυτότητα της εξ. (9.78) γίνεται, λόγω του δυναμικού (9.79)

$$I(V) = V_{ex}\, e^{-\infty} + (V - V_{ex}) \exp(-\beta \tilde{u})$$

Αντικατάσταση στην εξ. (9.78) δίνει

$$\tilde{P} = NkT\, \partial_V \{ \ln (V - V_{ex}) - \beta \tilde{u} \}\Big|_T \tag{9.81}$$

Εισάγονται τώρα εκπεφρασμένα οι συντελεστές αναλογίας στις εξ. (9.80, 80΄) :

$$V_{ex} \equiv \frac{b}{N_0} N\,, \qquad \tilde{u} \equiv -\frac{\alpha}{N_0}\frac{N}{V} \tag{9.82}$$

όπου N_0 είναι ο αριθμός Avogadro και α, b θετικές σταθερές. Τότε η (9.81) δίνει τη γνωστή *εξίσωση Van der Waals* (1873)

$$\tilde{P} = \frac{NkT}{V - bn} - \frac{\alpha n^2}{V^2}\ , \qquad n \equiv \frac{N}{N_0} \tag{9.83}$$

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες βελτίωσης αυτής της βασικής καταστατικής εξίσωσης με ενθαρρυντικά αποτελέσματα [βλέπε π.χ. Lieb (1966), Lebowitz (1980)].

Δ. ΘΕΩΡΙΑ LANDAU

Το 1937 ο Landau (1965) δημοσίευσε μια εξαιρετικά χρήσιμη και γενική θεωρία συνεχών μετατροπών φάσεως. Αν και σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις έχουν εφαρμοσθεί ακριβέστερες μέθοδοι, η θεωρία Landau παραμένει μέχρι σήμερα μια θαυμάσια μέθοδος μελέτης μετατροπών φάσεως για μεγάλη ποικιλία συστημάτων. Η θεωρία αυτή είναι φαινομενολογικού, όχι θεμελιακού χαρακτήρα. Περιλαμβάνει τα βασικά συμμετρικά χαρακτηριστικά του

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

"μηχανισμού" της μετατροπής, αλλά αποφεύγει τη λεπτομερή αντιμετώπιση του φαινομένου. Στηρίζεται σε ορισμένες γενικές υποθέσεις που σπάνια μπορούν να διευκρινισθούν μικροσκοπικά.

1. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ LANDAU

Βασική έννοια της θεωρίας είναι η ελεύθερη ενέργεια Landau. Για τον ορισμό της δεν είναι απαραίτητη η κβαντική στατιστική. Έστω λοιπόν κλασσικό σύστημα N διακρίσιμων βαθμών ελευθερίας $\{x_i,\ i = 1,2,..\ N\}$ με γενικευμένες ορμές $\{p_i,\ i = 1 \div N\}$ και Χαμιλτόνια $H(\{x_i, p_i\})$. Κατά τα γνωστά από την §7.Α.3, σελ. 198, η συνάρτηση επιμερισμού είναι

$$Z_N = h^{-N} \int_{\Gamma} d^N x\, d^N p\ e^{-\beta H} \equiv e^{-\beta F_N} \tag{9.84}$$

όπου F_N είναι η ελεύθερη ενέργεια (6.19) ή (6.19΄). Το πολλαπλό ολοκλήρωμα στην εξ. (9.84) εκτείνεται σε ολόκληρο τον χώρο των φάσεων του συστήματος. Αν $m = f(x_1, x_2, \ldots, x_N, p_1, \ldots, p_N)$ είναι μια ιδιότητα του συστήματος που προσδιορίζει την παράμετρο τάξης και δm ένα πολύ στενό διάστημα τιμών της [Alben (1972)], η σχέση

$$Z_N(m) \equiv h^{-N}\, \delta m \int_{\Gamma} d^N x\, d^N p\ \delta[m - f(\{x_i, p_i\})]\ e^{-\beta H} \equiv e^{-\beta L_N(m)} \tag{9.85}$$

ορίζει την *περιορισμένη* συνάρτηση επιμερισμού $Z_N(m)$ και την αντίστοιχη *ελεύθερη ενέργεια Landau* $L_N(m)$. Λόγω της συνάρτησης Dirac δ[. . .], μόνον οι μικροκαταστάσεις $\{x_i, p_i\}$ που δίνουν τιμές της συνάρτησης $f(\{x_i, p_i\})$ στο διάστημα $(m, m + \delta m)$ λαμβάνονται υπόψη στον ορισμό (9.85).

Η ενέργεια Landau είναι μια χρήσιμη έννοια με διαισθητική σημασία μεγαλύτερη σε ορισμένες περιπτώσεις από τη συνηθισμένη ελεύθερη ενέργεια (Helmholtz ή Gibbs). Εν πάσει περιπτώσει, αν ξέρουμε την $L_N(m)$ ως (ομαλή) συνάρτηση της παραμέτρου m, μπορούμε να υπολογίσουμε μέσω της έκφρασης (9.85) την περιορισμένη συνάρτηση Z_N και κατόπιν την κανονική συνάρτηση επιμερισμού :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$Z_N = \int \frac{dm}{\delta m} Z_N(m) \tag{9.86}$$

καθώς και τη συνηθισμένη ελεύθερη ενέργεια :

$$F_N = - kT \ln [\int \frac{dm}{\delta m} e^{-\beta L_N(m)}] \tag{9.87}$$

Σε κανονικά θερμοδυναμικά συστήματα η ελεύθερη ενέργεια Landau είναι εκτατικό μέγεθος. Άρα έχουμε

$$L_N(m) = N\, l(m) \quad , \quad N >> 1 \tag{9.88}$$

όπου $l(m)$ είναι μια εντατική ποσότητα – συνάρτηση του m. Η παρουσία του τεράστιου (μακροσκοπικού) αριθμού N στον εκθέτη της (9.87) επιτρέπει το ακόλουθο προσεγγιστικό ανάπτυγμα Taylor γύρω από την τιμή $m_{min} \equiv \tilde{m}$:

$$\exp\{-\beta L_N(m)\} \approx \exp\{-\beta N [l(\tilde{m}) + \alpha^2 (m - \tilde{m})^2]\} \tag{9.89}$$

όπου $\alpha^2 \equiv 2^{-1} (\partial^2 l(m)/\partial m^2)|_{\tilde{m}} > 0$ * . Από τις εξ. (9.87,89) προκύπτει

$$F_N \approx - kT \ln \{(\delta m)^{-1} e^{-\beta L_N(\tilde{m})} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp [-\beta N \alpha^2 x^2] \}$$

$$= L_N(\tilde{m}) + O(\ln N) \tag{9.90}$$

Εδώ χρησιμοποιήσαμε ουσιαστικά τη λεγόμενη *σαγματοειδή* μέθοδο προσέγγισης [βλέπε π.χ. Dennery (1969)]. Στην εξ. (9.90) ο πρώτος όρος του β΄ μέλους είναι ανάλογος του N και άρα συντριπτικά μεγαλύτερος από τον δεύτερο όρο τάξεως ln N.

Η τιμή $\tilde{m} \equiv m_{min}(T)$ της παραμέτρου τάξεως που εμφανίζεται στο ανάπτυγμα (9.90) ορίζεται από τις συνθήκες ύπαρξης τοπικού ελαχίστου

$$\frac{\partial L(T,m)}{\partial m}|_{\tilde{m}(T)} = 0 \ , \quad \frac{\partial^2 L(T,m)}{\partial m^2}|_{\tilde{m}(T)} > 0 \tag{9.91}$$

---

* Η ανισότητα αυτή αντιστοιχεί στη μεταβλητική διατύπωση του Β΄ θερμοδυναμικού νόμου [βλέπε π.χ. τις συνθήκες ισορροπίας και ευστάθειας (3.98) ή το Σχ. 3.11 : $\alpha \rightarrow m$].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εφόσον βέβαια δεν μηδενίζεται η δεύτερη παράγωγος. Οι συνθήκες αυτές προσδιορίζουν την κατάσταση ΘΙ, για την οποία και μόνον ισχύει η εκτατική ιδιότητα (9.88).

2. ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ

Βασική υπόθεση της θεωρίας Landau είναι ότι, αν και η συνηθισμένη ελεύθερη ενέργεια $F_N(T)$ είναι μη αναλυτική στο κρίσιμο σημείο T_c, όμως είναι δυνατό να βρούμε μια κατάλληλη παράμετρο m, ώστε η ελεύθερη ενέργεια Landau $L_N(T,m)$ να έχει ομαλή συμπεριφορά στο T_c. Η ιδιομορφία της F_N στο κρίσιμο σημείο T_c αποδίδεται σε ιδιομορφία της παραμέτρου τάξεως στην κατάσταση ΘΙ, δηλαδή στο μέγεθος* $\tilde{m} = m_{\min}(T)$. Αφού η ενέργεια Landau είναι ομαλή συνάρτηση, μπορεί να αναπτυχθεί σε δυναμοσειρά Taylor ως προς την παράμετρο m έτσι, ώστε το ανάπτυγμα να "σέβεται" τις *συμμετρίες* του συστήματος στη θερμοδυναμική ισορροπία (9.91).

Θα επεξηγήσουμε τώρα τη γενική μέθοδο με ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα.

♦ **<u>Παράδειγμα</u>. Εμφάνιση αυθόρμητης μαγνήτισης**

Μελετάμε στα πλαίσια της θεωρίας Landau την εμφάνιση αυθόρμητης μαγνήτισης σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό BMT [βλέπε σελ. 103]. Στο όριο $B \to 0$ το δυναμικό F_N γίνεται, λόγω των εξ. (6.19′, 3.148)

$$F_N(T, B \to 0) = G_N(T, B \to 0) = F_N(T, M_{B\to 0}) \qquad (9.91')$$

Η συνάρτηση $F_N(T,M)$ είναι *άρτια* ως προς την ολική μαγνήτιση $M = N\tilde{m}$ για κάθε τιμή T και B [βλέπε Σχ. 3.31,32 (b)]. Ισχύει δηλαδή

$$F_N(T, -N\tilde{m}) = F_N(T, +N\tilde{m}), \quad \forall\ T, B \qquad (9.92)$$

---

* Η παράμετρος $m = f((x_i, p_i))$ είναι εξ ορισμού ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ενώ η L_N [εξ. (9.85)] εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Άρα η τιμή $\tilde{m}$ που ελαχιστοποιεί το μέγεθος $L_N(T, m)$, είναι συνάρτηση του T.

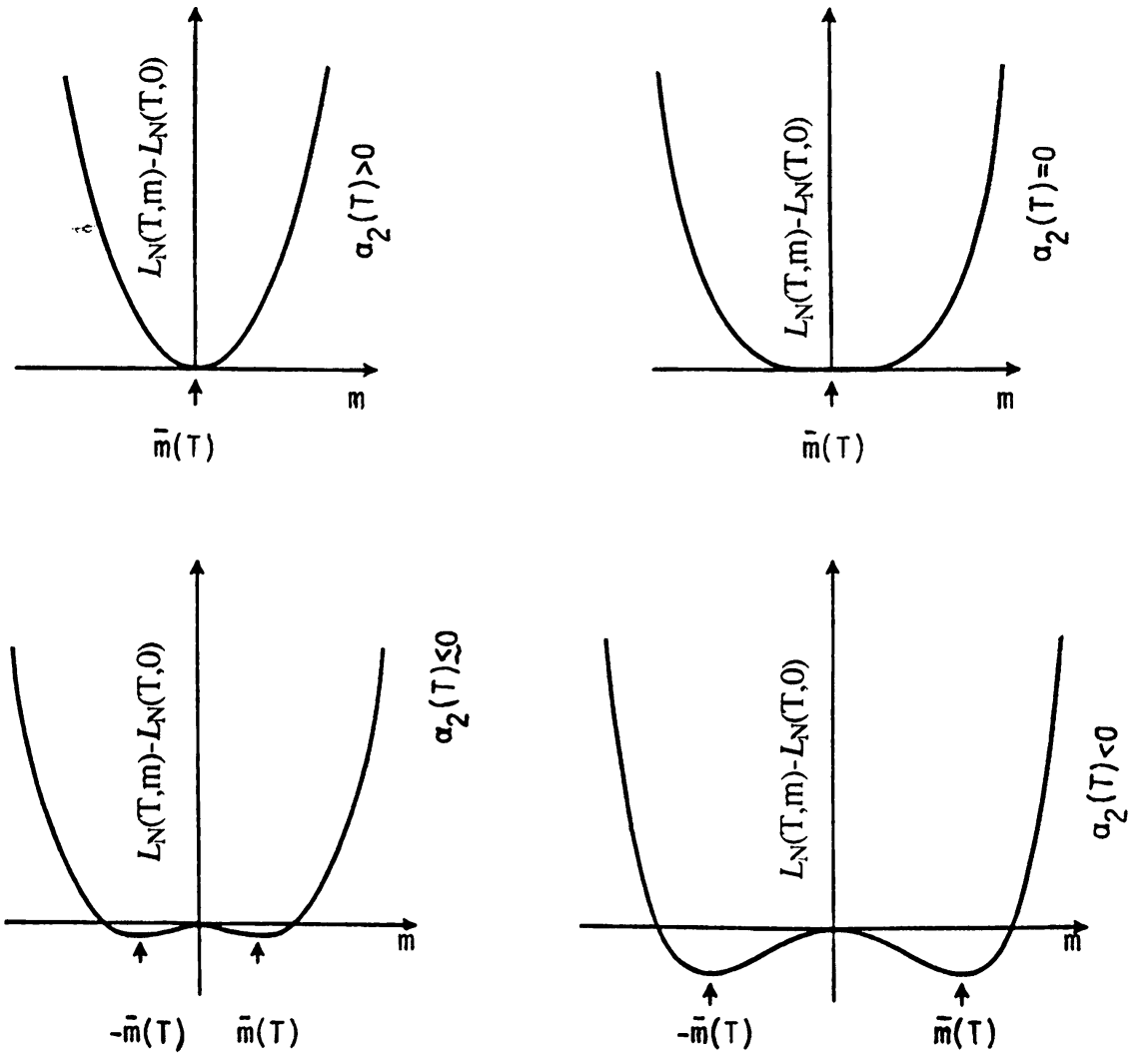
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από την εξ. (9.90) στο όριο $B \to 0$ συμπεραίνουμε, λόγω των εξ. (9.91΄, 92) :

$$\lim L_N(T, \tilde{m}) = \lim L_N(T, -\tilde{m}), \quad B \to 0, \quad \forall T \tag{9.93}$$

Άρα στο όριο εμφάνισης αυθόρμητης μαγνήτισης η ελεύθερη ενέργεια Landau πρέπει να είναι *άρτια* συνάρτηση της παραμέτρου τάξεως, οπότε το ανάπτυγμά της ως προς m θα περιέχει μόνον άρτιες δυνάμεις :

$$L_N(T,m) = L_N(T,0) + \alpha_2(T)\, m^2 + \alpha_4(T)\, m^4 + \ldots \tag{9.94}$$



Σχήμα 9.13. Ο "μηχανισμός" Landau για την εμφάνιση αυθόρμητης ειδικής μαγνήτισης $\tilde{m}(T)$ σε απλό σιδηρομαγνητικό υλικό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στο Σχ. 9.13 γίνεται γραφική παράσταση της εξ. (9.94) για $a_4(T) > 0$, οπότε όροι ανώτερης άρτιας δύναμης παραλείπονται, γιατί δεν αλλάζουν την κρίσιμη συμπεριφορά του συστήματος [βλέπε π.χ. Yeomans (1992)]. Όταν $a_2(T) > 0$, έχουμε $m_{min}(T) \equiv \tilde{m} = 0$ και το σύστημα βρίσκεται στην παραμαγνητική φάση. Όταν όμως $a_2(T) < 0$, η $L_N(T,m)$ παρουσιάζει ελάχιστο σε τιμή $\tilde{m}(T) \neq 0$ και το σύστημα βρίσκεται στη σιδηρομαγνητική φάση [βλέπε και Σχ. 3.27].

Η απλούστερη συναρτησιακή μορφή (9.94) με συνακόλουθο τον ευφυέστατο "μηχανισμό" Landau του Σχ. 9.13 είναι

$$L_N(T,m) = a(T - T_c)\, m^2 + b m^4 \qquad (9.95)$$

όπου a, b είναι θετικές σταθερές και T_c η κρίσιμη θερμοκρασία. Αντικατάσταση της εξ. (9.95) στις συνθήκες ισορροπίας (9.91) δίνει

$$\tilde{m}(T) = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ \pm[-a(T - T_c)/2b]^{1/2} & , T < T_c \end{cases} \qquad (9.96)$$

♦

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθεί ότι ο κρίσιμος εκθέτης β [Βλέπε Πίν. 9.1] στο μοντέλο Landau (9.95) είναι 1/2.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί ότι η θερμοχωρητικότητα που προκύπτει από την έκφραση (9.95) είναι :

$$C = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ a^2 T/2b & , T < T_c \end{cases}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3. Έστω $L(T,B,m) = a(T - T_c)\, m^2 + b\, m^4 - \gamma B m$, όπου $\vec{B} = B\hat{z}$ ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και a, b, γ θετικές σταθερές. Αν $\chi(T) \equiv \lim [m_{min}(T,B) - m_{min}(T,0+)]/B$, $B \to 0+$, είναι η επιδεκτικότητα μηδενικού πεδίου, να δειχθεί ότι ισχύει $\chi(T) = \gamma/4a(T_c - T)$ για $T < T_c$, $= \gamma/2a(T - T_c)$ για $T > T_c$.



3. ΜΑΓΝΗΤΗΣ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Θεωρούμε τώρα ένα μοντέλο [Kac (1968)] που λύνεται ακριβώς με τη μέθοδο Landau. Έστω μια Χαμιλτόνια τύπου Ising (χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) όπου κάθε ένα από τα N (>> 1) σπιν αλληλεπιδρά *εξ ίσου* με όλα τα άλλα σπιν του πλέγματος:

$$H = -\frac{I_0}{N} \sum_{1\le i<j\le N} S_i S_j , \qquad S_{i,j} = \pm 1 \tag{9.97}$$

Το μέγεθος I_0 είναι μία θετική σταθερά. Το N στον παρονομαστή της ζεύξης εξασφαλίζει την εκτατικότητα της ενέργειας στο θερμοδυναμικό όριο [Άσκηση!]. Η προηγούμενη έκφραση γράφεται ισοδύναμα

$$H = -\frac{I_0}{2N}\left[\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} S_i S_j - \sum_{i=1}^{N} S_i^2 \right] = \frac{I_0}{2} - \frac{I_0}{2N} \left(\sum_{i=1}^{N} S_i \right)^2 \tag{9.98}$$

Με τη συντομογραφία

$$I \equiv I_0 / kT = \beta I_0 \tag{9.99}$$

η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται

$$Z_N = e^{-I/2} \sum_{S_1=\pm1} \sum_{S_2=\pm1} \cdots \sum_{S_N=\pm1} \exp\left[\left(\sum_{i=1}^{N} S_i \sqrt{\frac{I}{2N}} \right)^2 \right] \tag{9.100}$$

Χρησιμοποιούμε την εύκολα αποδεικνυόμενη ταυτότητα

$$e^{\alpha^2} \equiv (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \exp\left[-x^2/2 + \sqrt{2}\, \alpha\, x \right] \tag{9.101}$$

η οποία για τελεστικό μέγεθος α είναι γνωστή ως *μετασχηματισμός Hubbard* [Hubbard (1959)]. Εδώ έχουμε

$$\alpha = \left(\sum_{i=1}^{N} S_i \sqrt{\frac{I}{2N}} \right) ,$$

οπότε η έκφραση (9.100) γίνεται



$$Z_N = (2\pi)^{-1/2}\, e^{-I/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \exp(-x^2/2) \sum_{\{S_i\}} \exp\left[x \sqrt{\frac{I}{N}} \sum_{i=1}^{N} S_i\right] \qquad (9.102)$$

Οι αθροίσεις έχουν τώρα ανεξαρτητοποιηθεί, όπως στον ιδανικό παραμαγνήτη, και δίνουν [βλέπε εξ. (6.32-34)]

$$Z_N = (2\pi)^{-1/2}\, e^{-I/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \exp(-x^2/2) \left[\, 2 \cosh\left(x \sqrt{\frac{I}{N}}\right) \right]^N \qquad (9.103)$$

Η αλλαγή μεταβλητής $x \equiv m\sqrt{N}$ μετατρέπει την προηγούμενη έκφραση στη

$$Z_N = (N/2\pi)^{1/2}\, e^{-I/2}\ 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} dm \left[\, \exp(-m^2/2) \cosh\left(m \sqrt{I}\right) \right]^N \qquad (9.104)$$

Η ομοιότητα των μορφών (9.86,104) υποβάλλει την ιδέα να ορίσουμε ως περιορισμένη συνάρτηση επιμερισμού (κατά προσέγγιση πολλαπλασιαστικής σταθεράς ως προς m) :

$$Z_N \equiv [\exp(-m^2/2) \cosh\left(m \sqrt{I}\right)]^N = \exp[-\beta\, L_N(m)] = \exp[-\beta N\, I\,(m)] \qquad (9.105)$$

Άρα η αντίστοιχη ενέργεια Landau ανά σπιν είναι*

$$I\,(m) \equiv -kT\,[N^{-1} \ln Z_N(m)] = \frac{kT}{2} m^2 - kT \ln\left[\cosh\left(m \sqrt{I}\right)\right] \qquad (9.106)$$

Στο Σχ. 9.14 γίνεται γραφική αναπαράσταση της ειδικής ενέργειας Landau (9.106) για διάφορες θερμοκρασίες γύρω από την κρίσιμη $T_c = I_o/k$. Ο "μηχανισμός" Landau είναι προφανής και περιττεύουν άλλα σχόλια.

ΑΣΚΗΣΗ. Να αποδειχθεί ότι η κρίσιμη θερμοκρασία στο μοντέλο αυτό είναι $T_c = I_o/k$.

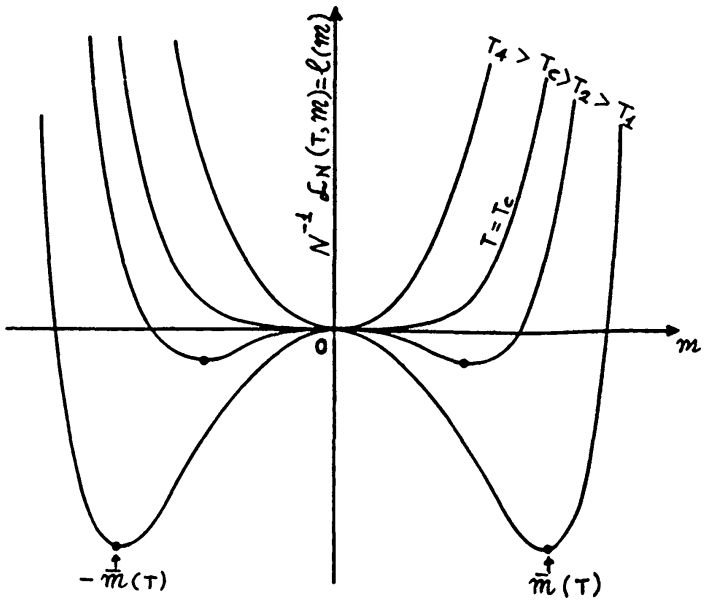
Παρατηρούμε ότι η συνθήκη ακρότατου [(9.91)/ N] : $\partial_m I\,(m)\big|_{\bar{m}} = 0$ δίνει

---

* Η πολλαπλασιαστική σταθερά $(N/2\pi)^{1/2}\, e^{-I/2}\, 2^N\, (\delta m)^{-1}$ που παραλείφθηκε στον ορισμό (9.105) συνεισφέρει στη μακροσκοπική ειδική ενέργεια (9.106) την προσθετική σταθερά $-kT \ln 2 = \lim (L_N/N)$, $N \to \infty$, που παραλείπεται, όπως έγινε στην απλούστευση : εξ. (9.94) ⇒ εξ. (9.95).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$\bar{m}(T) = \sqrt{I}\ \tanh(\bar{m}\sqrt{I}) \qquad (9.107)$$

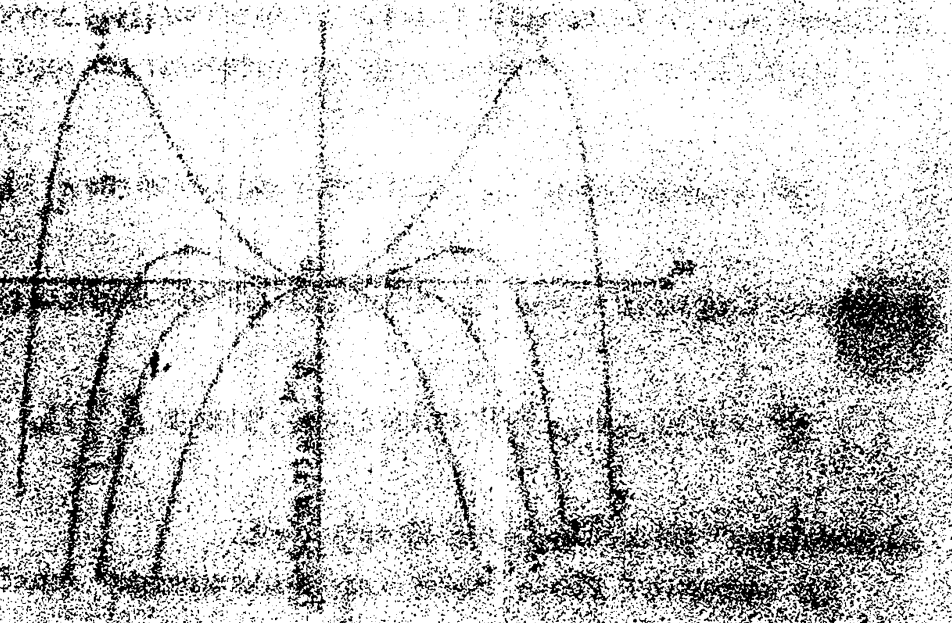


Σχήμα 9.14. Ο "μηχανισμός" Landau για το επιλύσιμο μοντέλο (9.97).

Η εξ. (9.107) είναι ίδια ουσιαστικά με την εξ. (9.71) της θεωρίας μέσου πεδίου στο μοντέλο Ising. Το ίδιο συμβαίνει και με τις αντίστοιχες εκφράσεις (9.106) και (9.72)/ N. Αν αυξήσουμε πάρα πολύ τη διάσταση $d(\to\infty)$ του μοντέλου Ising (9.64), κάθε σπιν θα αλληλεπιδρά *εξ ίσου* με $q = 2d(\to\infty)$ πλησιέστερους γείτονες και η Χαμιλτόνια (9.64) θα καταλήξει ουσιαστικά στην επιλύσιμη μορφή (9.97), τα αποτελέσματα της οποίας (9.106,107) είναι τύπου θεωρίας μέσου πεδίου, εξ. (9.72,71).

Από την τελευταία παρατήρηση υποψιαζόμαστε ότι σε υψηλές διαστάσεις χώρου (d) η θεωρία μέσου πεδίου δίνει μαθηματικά ακριβή (όχι προσεγγιστικά) αποτελέσματα. Πράγματι, για κάθε σύστημα ορίζεται η λεγόμενη (άνω) *κρίσιμη διάσταση*, πάνω από την οποία η θεωρία μέσου πεδίου [που περιέχει τη φαινομενολογική θεωρία Landau: βλέπε Negele (1988)] περιγράφει σωστά την κρίσιμη περιοχή. Για το μοντέλο Ising και άλλα ενδιαφέροντα πρότυπα μετατροπών φάσεως, η κρίσιμη διάσταση είναι $d = 4$ [βλέπε π.χ. Ma (1976)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ

Α. ΥΠΕΡΡΕΥΣΤΟΤΗΤΑ

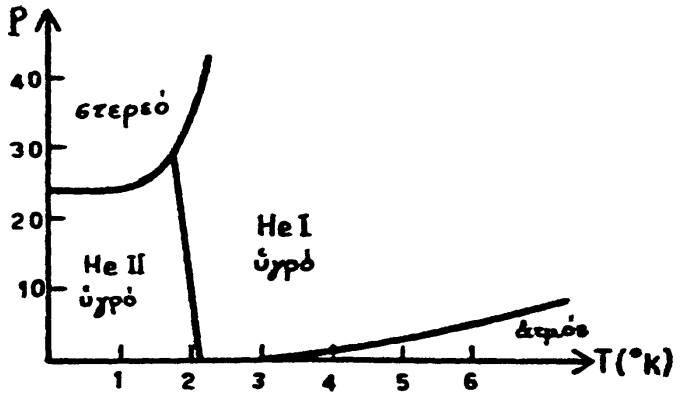
Στην § 8.Γ.2 i μελετήσαμε το εντυπωσιακό φαινόμενο της συμπύκνωσης Bose σε τέλειο κβαντικό αέριο, που είναι συνέπεια της κβαντικής στατιστικής ΒΕ. Σε αυτή την ενοτητα μελετάμε ένα *πραγματικό* κβαντικό ρευστό, όπως το υγρό He^4, που εμφανίζει μια υπέρρευστη φάση [υγρό He II: βλέπε Σχ. 10.1] σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία $T \approx 2.17\ ^\circ K$ υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η μετατροπή φάσεως He I $\rightleftarrows$ He II είναι συνεχής (δεν υπάρχει λανθάνουσα θερμότητα ή ασυνέχεια ειδικού όγκου) με χαρακτηριστική συμπεριφορά σημείου λ στην ειδική θερμοχωρητικότητα [Βλέπε Σχ. 10.2].

Η σχετική ομοιότητα του Σχ. 10.2 με το ιδανικό Σχ. 8.4.(α) συνηγορεί στην ύπαρξη συμπύκνωσης τύπου Bose *και* στο πραγματικό κβαντικό αέριο (ΠΚβΑ), παρά τη μικρής εμβέλειας απωστική αλληλεπίδραση των ατόμων He^4, όπως δείχνει π.χ. το Σχ. 7.4.

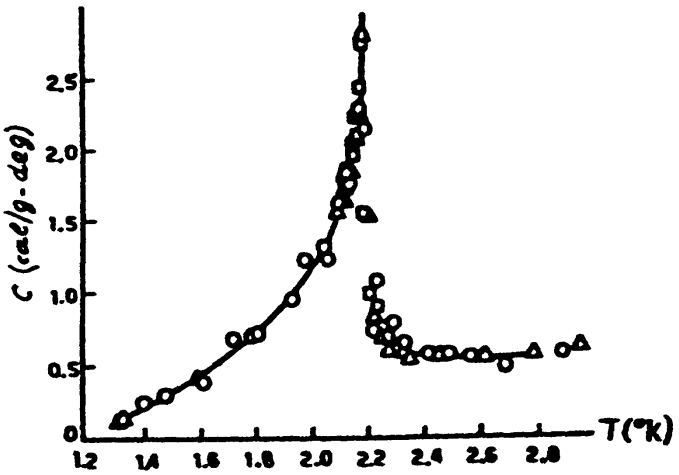
1. ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΚΡΙΤΗΡΙΟ LANDAU

Το χαρακτηριστικό γνώρισμα της υπερρευστότητας είναι η ικανότητα ροής της συμπυκνωμένης φάσης, π.χ. του υγρού He II, μέσα από ρωγμές ή τριχοειδή

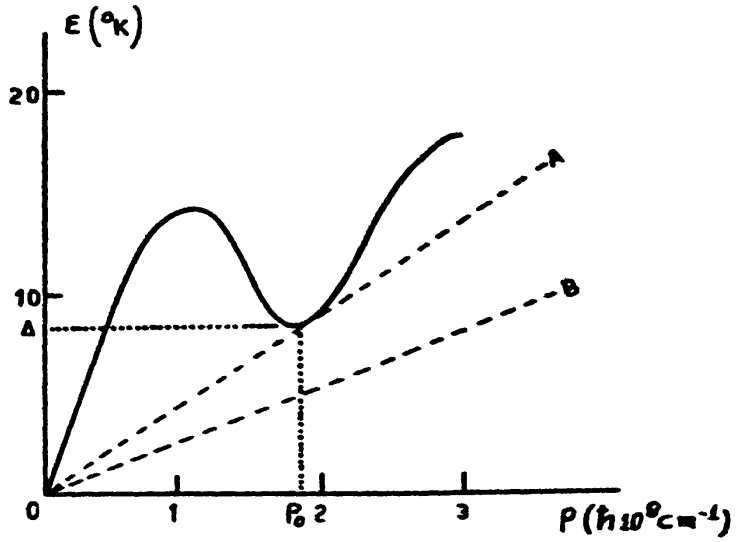
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 10.1. Το διάγραμμα φάσεων ΤΡ του στοιχείου He^4 στην περιοχή εμφάνισης της υπέρρευστης φάσης He II [Mermin (1976)]. Η πίεση P μετριέται σε 10^5 Pa.



Σχήμα 10.2. Ειδική θερμοχωρητικότητα He^4 στην περιοχή (σημείο λ) μετατροπής φάσεως He I $\rightleftarrows$ He II [βλέπε London (1964)].



Σχήμα 10.3. Το ημισωματιδιακό φάσμα διεγέρσεως (πλήρης καμπύλη) υγρού He^4, όπως προκύπτει από πειραματικά αποτελέσματα ανελαστικής σκέδασης νετρονίων στην περιοχή του σημείου λ [Cowley (1971)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αγγεία, *χωρίς απώλεια ενέργειας.*

Μπορούμε να περιγράψουμε τη ροή μέσα από ακίνητο τριχοειδές αγγείο μάζας M χρησιμοποιώντας ως σύστημα αναφοράς (Σ_{II}) το σύστημα ηρεμίας της συμπυκνωμένης φάσης He II. Αν η ροή συνοδεύεται από απώλεια ενέργειας $\varepsilon > 0$ και ορμής $\vec{p}$ (που διοχετεύεται σε κατάλληλους μικρο-μηχανισμούς διέγερσης του υγρού), οι νόμοι διατήρησης ενέργειας και ορμής επιβάλλουν:

$$\frac{1}{2} M \vec{V}^2 = \frac{1}{2} M \vec{V}'^2 + \varepsilon \ , \qquad M\vec{V} = M\vec{V}' + \vec{p} \tag{10.1}$$

$\vec{V}$ είναι η ταχύτητα του τριχοειδούς αγγείου ως προς το Σ_{II} *πριν* την απώλεια, ενώ $\vec{V}'$ είναι το ίδιο μέγεθος *μετά* την απώλεια. Οι εξισώσεις (10.1) γράφονται ισοδύναμα

$$\frac{M}{2} (\vec{V} + \vec{V}') \cdot (\vec{V} - \vec{V}') = \varepsilon \ , \qquad \frac{1}{2} (\vec{V} + \vec{V}') \cdot \vec{p} = \varepsilon \tag{10.2}$$

Από τη δεύτερη των εξ. (10.2) έχουμε

$$\varepsilon \leq \mathrm{Max}\{ \frac{1}{2} (\vec{V} + \vec{V}') \cdot \vec{p} \} = \frac{1}{2} |\vec{V} + \vec{V}'| \cdot |\vec{p}| \tag{10.3}$$

Από τη γνωστή τριγωνική ιδιότητα και την πρώτη από τις εξ. (10.1) προκύπτει

$$|\vec{V} + \vec{V}'| \leq |\vec{V}| + |\vec{V}'| < 2 |\vec{V}|$$

Άρα ισχύει η ανισότητα

$$\varepsilon < |\vec{V}| \cdot |\vec{p}| \ \leftrightarrow \ |\vec{V}| > \varepsilon / |\vec{p}| \tag{10.4}$$

Αυτό είναι το *κινηματικό κριτήριο Landau* για μια ομοιόμορφη ροή - $\vec{V}$ *με* απώλειες λόγω τριβής $\varepsilon > 0$ και $|\vec{p}| \neq 0$.

Στο Σχ. 10.3 περιγράφεται η *ενεργός* σχέση διασποράς $\varepsilon = \varepsilon(p)$ *ενός* βαθμού ελευθερίας του κβαντικού ρευστού He^4. Έστω ότι η κλίση της ημιευθείας 0B δίνει το μέτρο $|\vec{V}| = \partial_p (p^2/2M)$ της ταχύτητας του τριχοειδούς αγγείου ως προς το σύστημα αναφοράς Σ_{II}. Αν η κλίση της 0B είναι μικρότερη από την κλίση της εφαπτομενικής ευθείας 0A, όπως δείχνει το Σχ. 10.3, τότε το κριτήριο Landau (10.4) παραβιάζεται και η ροή γίνεται χωρίς τριβές με τα τοιχώματα του αγγείου. Έτσι εκδηλώνεται μακροσκοπικά το φαινόμενο της υπερρευστότητας.

Στο μικροσκοπικό επίπεδο τώρα, όταν η ταχύτητα ροής είναι μικρότερη από την κρίσιμη τιμή:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$|\vec{V}|_c = \frac{\Delta}{p_0} \approx 1 \text{ cm/ sec} \qquad (10.5)$$

ο μικρο-μηχανισμός διέγερσης των ημισωματίων που λέγονται *περιστρεφόνια* [Feynman (1972)] είναι "παγωμένος" και η ροή εκτελείται χωρίς απώλειες. Αυτό το "πάγωμα" των μικροσκοπικών βαθμών ελευθερίας οφείλεται στη μη μηδενική τιμή της *παραμέτρου χάσματος* Δ στο ημισωματιδιακό φάσμα του Σχ. 10.3. Ο περιστρεφονικός κλάδος του φάσματος περιγράφεται στην περιοχή ελαχίστου (p_0, Δ) από την τετραγωνική μορφή

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m^*} \qquad (10.6)$$

όπου

$$\Delta / k \approx 8.7\ ^\circ K, \qquad p_0 / h \approx 1.9\ \text{Å}^{-1}, \qquad m^* = 0.16\ m_{He}$$

Σημειώστε ότι το ιδανικό αέριο Bose-Eistein *δεν* έχει την ιδιότητα της υπερρευστότητας, γιατί η σχέση διασποράς του είναι η γνωστή παραβολική σχέση διασποράς ελεύθερου μη σχετικιστικού σωματιδίου $\varepsilon(p) = p^2/ 2m_{He}$. Η σχέση αυτή δίνει μηδενική κρίσιμη ταχύτητα, γιατί η αντίστοιχη εφαπτόμενη ημιευθεία ελάχιστης κλίσης (OA) συμπίπτει με τον οριζόντιο άξονα $0p$.

2. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ BOGOLIUBOV

Το 1947 ο N. Bogoliubov ανέπτυξε μια θεωρία αλληλεπιδρώντων μποζονίων τύπου He^4 στην προσέγγιση μακροσκοπικού συμπυκνώματος βασικής στάθμης ($N_0 >> 1$), όπως υποδεικνύει άλλωστε και το πείραμα [βλέπε σχόλιο μετά το Σχ. 10.2]. Στην προσέγγιση αυτή οι δύο τελεστές δημιουργίας (a_0^+) και καταστροφής (a_0) μποζονίων στη βασική μονοσωματιδιακή στάθμη $\vec{k} = 0$, οι οποίοι εμφανίζονται στο Χαμιλτόνιο τελεστή (Γ.44), έχουν τις ιδιότητες [θυμηθείτε τον απλό αρμονικό ταλαντωτή] :

$$a^+_0 |N_0, n_1, n_2, \ldots> = \sqrt{N_0+1}\ |N_0+1, n_1, n_2, \ldots> \approx$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\approx \sqrt{N_o}\ |N_o, n_1, n_2, \ldots> \qquad (10.7)$$

και

$$\alpha_o\, |N_o, n_1, n_2, \ldots> = \sqrt{N_o}\ |N_o\text{-}1, n_1, n_2, \ldots>$$

$$\approx \sqrt{N_o}\ |N_o, n_1, n_2, \ldots> \qquad (10.8)$$

Μπορούμε επομένως να αντικαταστήσουμε τους δύο αυτούς τελεστές με τις τεράστιες ιδιοτιμές τους ($\approx \sqrt{N_o}$) στον Χαμιλτόνιο τελεστή [βλέπε (Γ.44) με $\tilde{U}_2(\vec{q}) \equiv v_q / 2$] :

$$\mathbf{H} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \alpha^+_k \alpha_k + \frac{1}{2V} \sum_k \sum_{k'} \sum_q v_q\, \alpha^+_{k-q}\, \alpha^+_{k'+q}\, \alpha_{k'}\, \alpha_k \qquad (10.9)$$

και να κρατήσουμε *μόνον* όρους τάξεως N_o^2 και N_o. Ο τελεστής αλληλεπίδρασης $\mathbf{U}_2$ στο ανάπτυγμα (Γ.35,10.9) θα περιέχει σε αυτή την προσέγγιση μόνον τους επόμενους όρους [βλέπε και διαγραμματική αναναπαράσταση (Γ.43΄)] :

a) $\mathbf{U}_2(\vec{k} = \vec{k}' = \vec{q} = \vec{0}) = \frac{1}{2V} v_o\, \alpha^+_o \alpha^+_o \alpha_o \alpha_o$

$$\approx \frac{N_o^2}{2V} v_o \leftrightarrow \left(\text{o} \leftarrow \text{o} \leftarrow \text{o} \;\downarrow\; \text{o} \qquad \text{o} \leftarrow \text{o} \leftarrow \text{o} \right) \qquad (10.10)$$

b) $\mathbf{U}_2(\vec{k} = \vec{q} = \vec{0}) + \mathbf{U}_2(\vec{k}' = \vec{q} = \vec{0})$

$$= \frac{v_o}{2V} \Big(\sum_{k'}{}' \alpha^+_o \alpha^+_{k'} \alpha_{k'} \alpha_o + \sum_k{}' \alpha^+_k \alpha^+_o \alpha_o \alpha_k \Big)$$

$$\approx \frac{N_o}{V} v_o \sum_k{}' \alpha^+_k \alpha_k$$

$$\leftrightarrow \sum_k{}' \left(\text{o} \leftarrow \text{o} \;\downarrow\; \vec{k} \leftarrow \vec{k} \qquad \vec{k} \leftarrow \vec{k} \;\downarrow\; \text{o} \leftarrow \text{o} \right) \qquad (10.11)$$



c) $U_2(\vec{k}=\vec{q},\vec{k}'=\vec{0}) + U_2(\vec{k}=\vec{0},\vec{k}'=-\vec{q})$

$$= \frac{1}{2V}\left(\sum_k{}' v_k\, a^+_0 a^+_k\, a_0 a_k + \sum_{k'}{}' v_{-k}\cdot a^+_k\cdot a^+_0 a_k\cdot a_0\right)$$

$$\approx \frac{N_0}{V}\sum_k{}' v_k\, a^+_k a_k$$

$$\leftrightarrow \quad \sum_k{}'\left(\begin{array}{ccc} 0 & \xleftarrow{\quad} & \vec{k} \\ & \downarrow k & \\ \vec{k} & \xleftarrow{\quad} & 0 \end{array} + \begin{array}{ccc} \vec{k} & \xleftarrow{\quad} & 0 \\ & \downarrow -k & \\ 0 & \xleftarrow{\quad} & \vec{k} \end{array}\right) \qquad (10.12)$$

d) $U_2(\vec{k}=\vec{k}'=\vec{0}) + U_2(\vec{k}=-\vec{k}'=\vec{q})$

$$= \frac{1}{2V}\left(\sum_q{}' v_q\, a^+_{-q} a^+_q a_0 a_0 + \sum_k{}' v_k\, a^+_0 a^+_0 a_{-k} a_k\right)$$

$$\approx \frac{N_0}{2V}\sum_k{}' v_k\,(a^+_{-k} a^+_k + a_{-k} a_k)$$

$$\leftrightarrow \quad \sum_k{}'\left(\begin{array}{ccc} -\vec{k} & \xleftarrow{\quad} & 0 \\ & \downarrow k & \\ \vec{k} & \xleftarrow{\quad} & 0 \end{array} + \begin{array}{ccc} 0 & \xleftarrow{\quad} & \vec{k} \\ & \downarrow k & \\ 0 & \xleftarrow{\quad} & -\vec{k} \end{array}\right) \qquad (10.13)$$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

- Ο τόνος στα αθροίσματα Σ' στις περιπτώσεις b, c, d) σημαίνει ότι εξαιρείται ο μηδενικός όρος $\vec{k}=\vec{0}$, γιατί έχει ληφθεί υπόψη στην περίπτωση a).
- Χρησιμοποιήθηκαν οι *μεταθετικές* σχέσεις (Γ.20) για την αλλαγή θέσης των τελεστών.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

• Σε κάθε διάγραμμα ισχύει προφανώς η διατήρηση της ορμής (Γ.42), γιατί δεχθήκαμε $U_2(\vec{x}, \vec{y}) = U_2(\vec{x} - \vec{y})$ στην εξ. (Γ.35).

• Υποθέτουμε ακόμη ισότροπη αλληλεπίδραση των ατόμων: $U_2(\vec{x} - \vec{y}) = U_2(|\vec{x} - \vec{y}|)$, οπότε ο μετασχηματισμός Fourier [(Γ.43) : $\tilde{U}_2(\vec{q}) \equiv v_q / 2$] δίνει $v_q = v_{-q}$. Η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση c).

• Η ταξινόμηση των διαγραμμάτων τάξεως N_0 γίνεται με βάση την απλή τοπολογική διάταξη των δύο τελεστών a^+_0 και a_0 που συμπεριφέρονται σαν κλασσικά βαθμωτά μεγέθη στο όριο $N_0 >> 1$.

Δεχόμαστε τέλος ότι ο συνολικός αριθμός ατόμων σε διεγερμένες στάθμες είναι μακροσκοπικός , αλλά πολύ μικρότερος του συμπυκνώματος N_0. Υιοθετούμε δηλαδή στη έκφραση (10.9) τις απλουστευτικές σχέσεις*

$$\sum_k{}' a^+_k a_k \to N - N_0 << N_0 \qquad (10.14)$$

όπου ο ολικός αριθμός (N) των μποζονίων τύπου He^4 διατηρείται σταθερός.

Συνέπεια της υπόθεσης (10.14) – αμφίβολης ομολογουμένως ισχύος για πραγματικό υγρό He^4 – είναι να γραφούν οι δύο πρώτοι όροι αλληλεπίδρασης [εξ. (10.10 +11)] στην έκφραση (10.9) :

$$\frac{N_0^2}{2V} v_0 + \frac{N_0}{V} v_0 (N - N_0) \equiv \frac{N_0^2}{2V} v_0 [1 + \lambda] \approx \frac{N_0^2}{2V} v_0 \qquad (10.15)$$

γιατί ισχύει $|\lambda| \sim |O[(N - N_0)/N_0]| << 1$. Η σταθερή τιμή (10.15) μπορεί να παραλειφθεί από τον Χαμιλτόνιο τελεστή (10.9), γιατί απλά μετατοπίζει την κλίμακα μέτρησης των ιδιοτιμών της ενέργειας. Έτσι ο τελεστής (10.9) γράφεται

$$\mathbf{H} \approx \sum_k{}' \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a^+_k a_k + [\text{σταθ.}] + [\text{εξ.(10.12 +13)}]$$

$$= \sum_k{}' \hbar\omega_k a^+_k a_k + \frac{1}{2} \sum_k{}' \eta_k (a_k a_{-k} + a^+_k a^+_{-k}) + \text{σταθ.} \qquad (10.16)$$

---

* Η προσεγγιστική αντικατάσταση του τελεστή $\Sigma'_k a^+_k a_k$ από την ιδιοτιμή του $(N - N_0)$ οφείλεται στη μακροσκοπικότητα του πλήθους των διεγερμένων ατόμων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στη δεύτερη ισότητα χρησιμοποιούνται οι ορισμοί

$$\hbar\omega_k \equiv \varepsilon_k + \eta_k \ , \quad \varepsilon_k \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ , \quad \eta_k \equiv \frac{N_0}{V} v_k \tag{10.17}$$

Η έκφραση (10.16) διαγωνιοποιείται με τον *μετασχηματισμό Bogoliubov*:

$$\gamma_k = \alpha_k \cosh\theta_k - \alpha^+_{-k} \sinh\theta_k \ , \ \gamma^+_k = \alpha^+_k \cosh\theta_k - \alpha_{-k} \sinh\theta_k \tag{10.18}$$

όπου θ_k είναι μια προσδιοριστέα πραγματική και σφαιρικά συμμετρική συνάρτηση του $\vec{k}$,

$$\theta_k = \theta_{-k} \tag{10.19}$$

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι ο μετασχηματισμός Bogoliubov είναι *κανονικός*, δηλαδή ότι ισχύουν για τους νέους τελεστές καταστροφής (γ_k) και δημιουργίας (γ_k^+) οι ίδιες μεταθετικές σχέσεις (Γ.20) που ισχύουν για τους τελεστές α_k και α_k^+, αρκεί να ισχύει η ιδιότητα (10.19). Κατά πόσο μεταβάλλει την ορμή του συστήματος ο τελεστής γ_k^+;

Ζητείται επομένως μια συνάρτηση θ_k που να μετατρέπει, κατά προσέγγιση σταθεράς, τον μη διαγώνιο (ως προς $\vec{k}$) τελεστή (10.16) στη διαγώνια μορφή

$$\sum_k{}' \ \hbar\Omega_k \ \gamma^+_k \gamma_k \ , \quad \Omega_k > 0 \ , \quad \Omega_k = \Omega_{-k} \tag{10.20}$$

Έχουμε, λόγω του μετασχηματισμού (10.18)

$$\sum_k{}' \ \hbar\Omega_k \ \gamma^+_k \gamma_k = \sum_k{}' \ \hbar\Omega_k \left[\alpha^+_k \alpha_k \cosh^2\theta_k \right.$$

$$\left. + \alpha_{-k} \alpha^+_{-k} \sinh^2\theta_k - \frac{1}{2}(\alpha_k \alpha_{-k} + \alpha^+_k \alpha^+_{-k}) \sinh 2\theta_k \right] \tag{10.21}$$

Ο δεύτερος όρος με την αντικατάσταση $\vec{k} \to -\vec{k}$ γράφεται

$$\sum_k{}' \ \hbar\Omega_{-k} \ \alpha_k \alpha^+_k \ \sinh^2\theta_{-k} = \sum_k{}' \ \hbar\Omega_k (\alpha^+_k \alpha_k + 1) \sinh^2\theta_k$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου χρησιμοποιήθηκαν οι ιδιότητες (10.19,20) και οι μεταθετικές σχέσεις (Γ.20).

Αντικατάσταση του προηγούμενου μερικού αθροίσματος στο ολικό άθροισμα (10.21) δίνει

$$\sum_k{}' \hbar\Omega_k \, \gamma^+_k \gamma_k = \sum_k{}' [\, \hbar\Omega_k \cosh 2\theta_k \,] \, \alpha^+_k \alpha_k$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_k{}' [- \hbar\Omega_k \sinh 2\theta_k \,] \, (\alpha_k \alpha_{-k} + \alpha^+_k \alpha^+_{-k}) + \text{σταθ.} \qquad (10.22)$$

Η αμελητέα σταθερά στην εξ. (10.22) είναι $\Sigma_k{}' \hbar\Omega_k \sinh^2 \theta_k$. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι γνωστές ταυτότητες $\sinh 2\theta \equiv 2 \cosh\theta \sinh\theta$ και $\cosh 2\theta \equiv \cosh^2\theta + \sinh^2\theta$. Ταυτοποίηση των δύο μορφών (10.16) και (10.22) οδηγεί στο ζητούμενο προσδιορισμό της συνάρτησης θ_k μέσω των εξισώσεων

$$\Omega_k \cosh 2\theta_k = \omega_k \;, \qquad \hbar\Omega_k \sinh 2\theta_k = -\eta_k \;, \quad \forall\, k \qquad (19.23)$$

Αντικατάσταση στην ταυτότητα $\cosh^2 2\theta_k - \sinh^2 2\theta_k \equiv 1$ δίνει, λόγω των ορισμών (10.17) :

$$E_k \equiv \hbar\Omega_k = \sqrt{\hbar^2 \omega_k^2 - \eta_k^2}$$

$$= \sqrt{\varepsilon_k^2 + 2\varepsilon_k \eta_k} = \sqrt{\varepsilon_k^2 + 2\,\varepsilon_k (N_o/V)\, \upsilon_k} \qquad (10.24)$$

Η εξίσωση αυτή είναι η σχέση διασποράς για το ημισωματιδιακό φάσμα του ισοδύναμου ιδανικού συστήματος συλλογικών διεγέρσεων που περιγράφονται από τον διαγωνιοποιημένο Χαμιλτόνιο τελεστή (10.20).

Για μικρές τιμές $|\vec{k}|$ ο όρος $\varepsilon_k^2 \sim |\vec{k}|^4$ είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον όρο $2\varepsilon_k (N_o/V)\, \upsilon_k \sim |\vec{k}|^2$ και έτσι παίρνουμε από τη σχέση (10.24),

$$E_k \approx \sqrt{\frac{N\,\upsilon_k}{m V}} \; |\hbar\,\vec{k}| \qquad (10.25)$$

Αυτό είναι το αρχικό σχεδόν - γραμμικό τμήμα (*φωνονικός κλάδος*) της πειραματικά προσδιορισμένης σχέσης διασποράς του Σχ. 10.3.

Για τιμές $|\vec{k}|$ αρκετά μεγάλες, ώστε να ισχύει $\varepsilon_k >> (N_o/V)\, \upsilon_k$, υπερισχύει ο όρος ε_k^2 στο υπόρριζο της εξ. (10.24) και παίρνουμε το φάσμα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$E_k \approx \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{10.26}$$

Το φάσμα αυτό είναι σωματιδιακού τύπου.

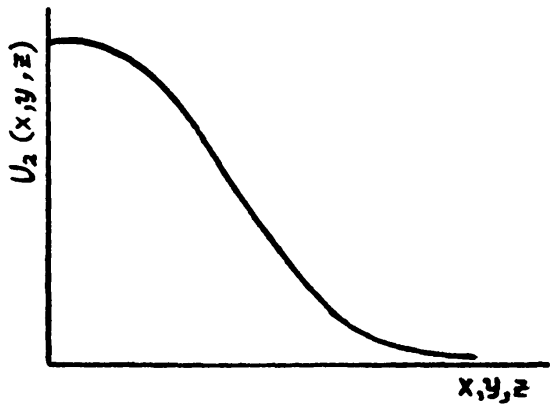
Η λεπτομερής μορφή της σχέσης διασποράς (10.24) εξαρτάται βεβαίως από τον μετασχηματισμό Fourier (Γ.43):

$$v_k \equiv 2\,\tilde{U}_2(\vec{k}) = \int_V d^3r\; v(\vec{r})\, \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \tag{10.27}$$

του δυναμικού αλληλεπίδρασης των ατόμων. Παρατηρούμε ότι το δυναμικό πρέπει να είναι *απωστικό* σε μικρές αποστάσεις για να έχουμε $v_{k=0} > 0$, όπως απαιτεί ο φωνονικός κλάδος (10.25).

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να δειχθεί ότι ένα δυναμικό τύπου $v_2(\vec{x}) = v_0\,\delta(\vec{x})$ *δεν* μπορεί να εξηγήσει την περιστρεφονική δομή του φάσματος στο Σχ. 10.3.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να δειχθεί ότι ένα δυναμικό $v_2(\vec{r})$ γκαουσιανής μορφής, σαν κι αυτό που εικονίζεται στο Σχ. 10.4, *μπορεί* να εξηγήσει την περιστρεφονική δομή του Σχ. 10.3.



Σχήμα 10.4. Μια ενεργός μορφή ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο ατόμων τύπου He^4 [βλέπε Taylor 1970)].

ΑΣΚΗΣΗ 3. Να επαληθευτεί η σφαιρική συμμετρία (10.19) της συνάρτησης θ_k.

Η προηγούμενη ερμηνεία Bogoliubov του φάσματος στοιχειωδών διεγέρσεων της συμπυκνωμένης φάσης είναι εντυπωσιακή, γιατί αποκαλύπτει ότι και ασθενείς ακόμη αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ ατόμων μπορούν να δράσουν συλλογικά και να προκαλέσουν "περίεργα" κβαντικά φαινόμενα,

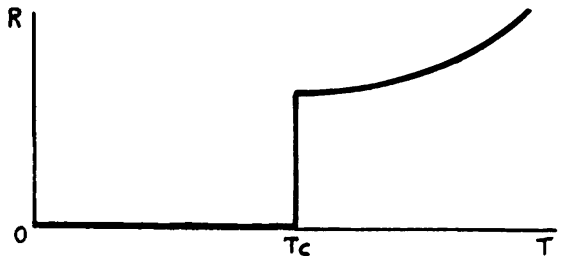
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπως η υπερρευστότητα, στο μακροσκοπικό επίπεδο. Για μια γενικότερη αντιμετώπιση του ίδιου προβλήματος που περιλαμβάνει όχι μόνο κβαντικές (T = 0) αλλά *και* στατιστικές διακυμάνσεις (T > 0) βλέπε Fetter (1971) ή Mahan (1981).

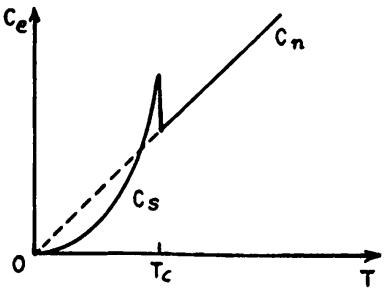
Β. ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

1. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Ίσως το πολυπλοκότερο επιλύσιμο κβαντικό πρόβλημα πολλών βαθμών ελευθερίας είναι η μετατροπή φάσεως από κανονική σε υπεραγώγιμη κατάσταση, που εκδηλώνεται σε πολλά μέταλλα και άλλα υλικά κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία $T_c \sim 1 \div 25$ °K. Αν και ο μηδενισμός της ηλεκτρικής αντίστασης, $R(T < T_c) = 0$, είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα [βλέπε Σχ. 10.5] στην οποία οφείλει η υπεραγωγιμότητα το όνομά της, υπάρχουν κι άλλες πειραματικές ιδιομορφίες [βλέπε π.χ. Βέργαδου (1991)] που υπαινίσσονται τους κατάλληλους θεωρητικούς μηχανισμούς εξήγησης του φαινομένου.



Σχήμα 10.5. Η ηλεκτρική αντίσταση ενός τυπικού υπεραγωγού μηδενίζεται για $T \leq T_c$.



Σχήμα 10.6. Η ειδική θερμοχωρητικότητα $c_e(T)$ τυπικού υπεραγωγού.

Για παράδειγμα, η συνεισφορά c_e των ηλεκτρονίων στην ειδική θερμοχωρητικότητα του μετάλλου [βλέπε Σχ. 10.6] δεν είναι πλέον ανάλογη της θερμοκρασίας T ($< T_c$), όπως ισχύει για το αντίστοιχο μέγεθος $c_n \equiv c_e(T > T_c)$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στην κανονική αγώγιμη κατάσταση [βλέπε εξ. (8.93)], αλλά μεταβάλλεται περίπου εκθετικά : $c_s \equiv c_e\,(T < T_c) \sim e^{-\Delta/kT}$, όπου $\Delta \sim kT_c$. Αυτό το πειραματικό γεγονός υπαινίσσεται την ύπαρξη ενός *ενεργειακού χάσματος* Δ στο μονοσωματιδιακό φάσμα διεγέρσεων*. Η ύπαρξη της παραμέτρου Δ επιβεβαιώνεται και από το φάσμα απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Παρατηρείται δηλαδή ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < T_c$) απορρόφηση συμβαίνει μόνον όταν η ενέργεια $\hbar\omega$ των φωτονίων είναι μεγαλύτερη από 2Δ περίπου. Ο πειραματικά απαραίτητος συντελεστής του Δ είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι οι μονοσωματιδιακές διεγέρσεις στην υπεραγώγιμη φάση γεννιώνται κατά *ζεύγη*.

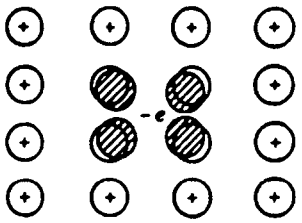
Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας έχει πολλές ομοιότητες με την υπερρευστότητα:

- Απουσία ηλεκτρικής αντίστασης από τη μια πλευρά, απουσία τριβής από την άλλη.
- Ασυνέχεια θερμοχωρητικότητας στο ένα φαινόμενο (Σχ. 10.6), συμπεριφορά σημείου λ (Σχ. 10.2) στο άλλο.
- Ύπαρξη παραμέτρου Δ στη σχέση διασποράς της υπέρρευστης φάσης (Σχ. 10.3), ύπαρξη ενεργειακού χάσματος Δ στη σχέση διασποράς της υπεραγώγιμης φάσης.
- Συμπύκνωση τύπου Bose στην υπερρευστότητα, ... μήπως έχουμε άραγε ίδιου τύπου συμπύκνωση και στην υπεραγωγιμότητα; Προσοχή όμως! Τα ηλεκτρόνια ακολουθούν στατιστική FD και όχι BE όπως τα άτομα He^4. Πώς είναι δυνατό να συμπυκνωθούν στις μονοσωματιδιακές καταστάσεις $|\vec{k}=\vec{0}, s_z = \pm \hbar/2\rangle$; Τί γίνεται με την απαγορευτική αρχή Pauli; Το κλειδί του "μυστηρίου" βρίσκεται στο σχηματισμό δισηλεκτρονικών δέσμιων καταστάσεων που λέγονται *ζεύγη Cooper* ως εξής:

---

* Υπενθυμίζεται π.χ. ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ($kT << \mu B$) η παραμαγνητική θερμοχωρητικότητα που αντιστοιχεί στο μονοσωματιδιακό φάσμα του Σχ. 5.3 είναι ανάλογη του εκθετικού παράγοντα $\exp(-2\mu B/kT)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 10.7. Ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας προκαλεί μια τοπική παραμόρφωση του ιοντικού πλέγματος [Koltun (1988)].

Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας δεν έλκονται βέβαια απευθείας, αφού έχουν το ίδιο φορτίο. Τα ιόντα όμως του πλέγματος δημιουργούν ένα θετικό υπόβαθρο που εξουδετερώνει κατά μέσον όρο την άπωση Coulomb. Ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο, καθώς κινείται μέσα στο πλέγμα με ενέργεια κοντά στην ενέργεια Fermi, έλκει στιγμιαία τα γειτονικά του ιόντα [βλέπε Σχ. 10.7] και δημιουργεί στο πέρασμά του κατά μέσον όρο ένα στιγμιαίο πλεόνασμα θετικού φορτίου που μπορεί να προσελκύσει ένα άλλο παρόμοια περιπλανώμενο ηλεκτρόνιο. Η υπόδειξη ενός τέτοιου ελκτικού μηχανισμού *υπερκάλυψης* (overscreening) οφείλεται στον H. Fröhlich (1950). Η λεπτομερής μελέτη σχηματισμού ζεύγους ηλεκτρονίων Bloch στην κατάσταση $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$ πραγματοποιήθηκε από τον L. Cooper (1956) και ένα χρόνο αργότερα προτάθηκε η περίφημη θεωρία BCS [Bardeen - Cooper - Schriefer (1957)] που θα εξετάσουμε στην επόμενη παράγραφο.

Κάθε ζεύγος Cooper συνηθισμένου υπεραγωγού έχει σπιν 0. Είναι ένα μποζόνιο χωρίς εσωτερική δομή. Πρόκειται για μια *συλλογική* δέσμια κατάσταση δύο ηλεκτρονίων (δεν έχει νόημα να ρωτήσουμε "ποιών ηλεκτρονίων;", γιατί τα ηλεκτρόνια είναι ταυτοτικά σωματίδια) με μηδενική σχετική τροχιακή στροφορμή. Τα ζεύγη Cooper μπορούν επομένως να συμπυκνωθούν κατά Bose όπως τα άτομα He^4. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι στην υπεραγωγιμότητα δεν υπάρχει ανάλογο της μη συμπυκνωμένης φάσης HeI, γιατί τα ζεύγη Cooper είτε δεν υπάρχουν καθόλου είτε βρίσκονται *όλα μαζί* συμπυκνωμένα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ BCS

i. ΣΧΕΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Στη μικροσκοπική θεωρία Bogoliubov μελετήσαμε την τροποποίηση του μονοσωματιδιακού φάσματος μποζονίων [βλέπε εξ. (10.17 ⇒ 24)] :

$$\varepsilon_k\,|_{\text{ΤΚβΑ}} \Rightarrow E_k\,|_{\text{ΠΚβΑ}} = \sqrt{\varepsilon_k^2 + 2\varepsilon_k\eta_k}\;|_{T=0} \tag{10.28}$$

λόγω κβαντικών διακυμάνσεων που οφείλονται στην αλληλεπίδραση των σωματιδίων. Συναντήσαμε δηλαδή μια *κβαντική* θεωρία πολλών αλληλεπιδρώντων μποζονίων. Τώρα θα μελετήσουμε το αντίστοιχο αλλά πολύ γενικότερο πρόβλημα αλληλεπίδρασης φερμιονίων σε περιβάλλον θερμοκρασίας $T \geq 0$. Έχουμε λοιπόν να αντιμετωπίσουμε μια *κβαντική στατιστική* θεωρία πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, όπου εκτός από τις κβαντικές έχουμε *και* θερμικές διακυμάνσεις [βλέπε π.χ. Abrikosov (1963)].

Στο μοντέλο BCS η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων στο υπεραγώγιμο υλικό γίνεται κατά ζεύγη Cooper μέσα σε μια στενή ενεργειακή ζώνη εύρους $\hbar\omega_D$ ($<< \varepsilon_F$) γύρω από την επιφάνεια Fermi. Το μέγεθος ω_D είναι η συχνότητα Debye (6.80). Η *ενεργός* αλληλεπίδραση ζεύγος - ζεύγος γράφεται

$$U_{BCS} = \sum_{k,l} (a^+_{k\uparrow}\, a^+_{-k\downarrow})\, v_{kl}\, (a_{-l\downarrow}\, a_{l\uparrow})$$

$$\leftrightarrow \quad \sum_{k,\ell} \Big(\vec{k}\uparrow \;\; v_{k\ell} \;\; \vec{\ell}\uparrow \;\; ; \;\; -k\downarrow \;\; -\vec{\ell}\downarrow \Big) \tag{10.29}$$

Οι ζεύξεις v_{kl} είναι

$$v_{kl} = v_{lk} = v^*_{kl} \equiv \begin{cases} -\dfrac{v_0}{V} < 0 : \; |\mu - \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}| \leq \hbar\omega_D \,,\; |\mu - \dfrac{\hbar^2 l^2}{2m}| \leq \hbar\omega_D \\ 0 \quad : \text{ σε διαφορετική περίπτωση} \end{cases} \tag{10.30}$$

Η μάζα ηλεκτρονίου είναι m, ο όγκος του συστήματος V και το χημικό δυναμικό είναι $\mu = \mu(T) \approx \varepsilon_F$ για τις χαμηλές θερμοκρασίες εμφάνισης της

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υπεραγωγιμότητας. Οι τελεστές καταστροφής (α_{ks}) και δημιουργίας (α^{+}_{ks}) ηλεκτρονίων στη μονοσωματιδιακή κατάσταση $|\vec{k}, s = \pm\hbar/2>$ επαληθεύουν τις *αντιμεταθετικές* σχέσεις (Γ.20). Κάθε όρος του τελεστικού αθροίσματος (10.29) καταστρέφει ένα ζεύγος Cooper $(\vec{l}\uparrow, -\vec{l}\downarrow)$ και δημιουργεί ένα άλλο : $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$. Άρα έχουμε διατήρηση του συνολικού αριθμού των ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση (10.29,30) ελαττώνει την εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου ηλεκτρονίων [γιατί οι σταθερές ζεύξης (10.30) είναι μη θετικές], σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα του Σχ. 10.6 που οδηγούν στην ανισότητα

$$\int_0^{T_c} c_s(T)\, dT < \int_0^{T_c} (\text{διακεκομμένη ευθεία})\, dT \qquad (10.31)$$

Σύμφωνα με τη θεωρία BCS, η βασική κατάσταση (T = 0) υπεραγωγού $|\psi_o>_s$ *δεν* είναι γραμμικός συνδυασμός όλων των καταστάσεων $|n_1, n_2, \ldots>$ του αντίστοιχου ΤΚβΑ, όπως στο ανάπτυγμα (Γ.34). Η $|\psi_o>_s$ είναι μια *νέου τύπου κβαντική κατάσταση* που εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός μόνο εκείνων των ιδανικών μικροκαταστάσεων $|n_1, n_2, \ldots>$ στις οποίες τα ηλεκτρόνια εμφανίζονται κατά ζεύγη Cooper. Έχουμε λοιπόν το ανάπτυγμα [βλέπε π.χ. Mattuck (1976)]

$$|\psi_o>_s = \sum_{\{n_{ki\uparrow}, n_{-ki\downarrow}\}} C(\{n_{ki\uparrow}, n_{-ki\downarrow}\})\ |\ldots n_{ki\uparrow}, n_{-ki\downarrow}\ldots>$$

όπου $n_{ki\uparrow} = n_{-ki\downarrow}$ για κάθε $\vec{k}_i$. Το ανάπτυγμα αυτό γράφεται συντομότερα

$$|\psi_o>_s = \sum_{\{N_i\}} C(\{N_i\})\ |N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots>, \qquad N_i = 0, 1, 2, \ldots \qquad (10.32)$$

όπου N_i είναι ο αριθμός ζευγών Cooper στην κατάσταση $(k_i\uparrow, -k_i\downarrow)$. Η περιορισμένη μορφή $|\psi_o>_s$ οδηγεί τον γενικό όρο αλληλεπίδρασης $\mathbf{U}_2$ της έκφρασης [(Γ.44): $\vec{k} \to (\vec{k}, s)$, $\vec{k}' \to (\vec{k}', s')$] στην ενεργό μορφή $\mathbf{U}_{BCS}$. Οι όροι του τελεστή $\mathbf{U}_2$ (Γ.44) που παραλείπονται στο ανάπτυγμα (10.29) δίνουν μηδενική συνεισφορά στα στοιχεία πίνακα $<N_1, N_2, \ldots |\, \mathbf{U}_2\, |N_1, N_2, \ldots>$.

Αν προσθέσουμε στην εξ. (10.29) τον κινητικό όρο της (Γ. 44), προκύπτει ο Χαμιλτόνιος τελεστής της θεωρίας BCS



$$\mathbf{H}_{BCS} = \sum_{k,s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \alpha^+_{ks} \alpha_{ks} + \sum_{k,l} \upsilon_{kl} (\alpha^+_{k\uparrow} \alpha^+_{-k\downarrow}) (\alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow}) \qquad (10.33)$$

Για να απλοποιήσουμε τους υπολογισμούς χρησιμοποιούμε στον όρο αλληλεπίδρασης την αυτοσυνεπή προσεγγιστική μέθοδο μέσου πεδίου της §9.Γ.1. Οι B.-C.-S. προσδιόρισαν την $|\psi_0>_s$ χρησιμοποιώντας μια ισοδύναμη μεταβλητική μέθοδο. Τρία χρόνια αργότερα ο N.Bogoliubov (1960) απέδειξε ότι η λύση αυτή των B.-C.-S. είναι η *ακριβής* λύση του προβλήματος (10.33) για μακροσκοπικό όγκο $V(\to \infty)$.

Εφαρμόζουμε λοιπόν στην εξ. (10.33) την προσέγγιση μέσου πεδίου (9.53):

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{BCS} \approx \sum_{k,s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \alpha^+_{ks} \alpha_{ks} + \sum_{k,l} \upsilon_{kl} [&< \alpha^+_{k\uparrow} \alpha^+_{-k\downarrow} > (\alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow}) \\ &+ (\alpha^+_{k\uparrow} \alpha^+_{-k\downarrow}) < \alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow} > \\ &- < \alpha^+_{k\uparrow} \alpha^+_{-k\downarrow} > < \alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow} >] \end{aligned} \qquad (10.34)$$

Ορίζουμε τους μεγαλοκανονικούς θερμικούς μέσους όρους

$$< \alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow} > = \mathrm{Tr} (\rho_G \, \alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow}) \equiv X_l$$

$$\Rightarrow X^*_l \equiv X^+_l = < \alpha^+_{l\uparrow} \alpha^+_{-l\downarrow} > \qquad (10.35)$$

όπου $\rho_G \overset{\circ}{=} \rho_G^+$ είναι ο *μεγαλοκανονικός τελεστής πυκνότητας* * ,

$$\rho_G = \frac{e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})}} \qquad (10.36)$$

και $\mathbf{N}$ είναι ο αριθμοτελεστής

$$\mathbf{N} = \sum_{k,s} \alpha^+_{ks} \alpha_{ks} \qquad (10.37)$$

---

* Ο στατιστικός τελεστής Gibbs είναι $\rho_G = e^{-\beta(\mathbf{H} - \mu\mathbf{N})}$. Όπως προκύπτει από την εξ. (8.7), ο παρονομαστής του κλάσματος (10.36) είναι η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η εξ. (10.34) γράφεται

$$\mathbf{H}_{BCS} \approx \sum_{k,s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \alpha^+_{ks} \alpha_{ks} + \sum_{k,l} \upsilon_{kl} [X^+_k (\alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow})$$

$$+ (\alpha^+_{k\uparrow} \alpha^+_{-k\downarrow}) X_l - X^+_k X_l] \qquad (10.38)$$

Η μορφή (10.38) δεν διατηρεί σταθερό τον ολικό αριθμό των ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με την ακριβή μορφή (10.33). Αυτό όμως δεν δημιουργεί πρόβλημα, γιατί χρησιμοποιούμε τη μεγαλοκανονική κατανομή.

Ο τελεστής $(\mathbf{H} - \mu \mathbf{N})$ λέγεται *μεγάλος Χαμιλτόνιος* τελεστής και γράφεται, λόγω των εξ. (10.37, 38)

$$\mathbf{H} - \mu \mathbf{N} = \sum_{k,s} \varepsilon_k \alpha^+_{ks} \alpha_{ks} + \sum_{k,l} X^+_k \upsilon_{kl} \alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow}$$

$$+ \sum_{k,l} \alpha^+_{k\uparrow} \alpha^+_{-k\downarrow} \upsilon_{kl} X_l - \sum_{k,l} X^+_k X_l \qquad (10.39)$$

όπου

$$\varepsilon_k \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \equiv \epsilon_k - \mu = \varepsilon_{-k} \qquad (10.40)$$

Διαχωρίζουμε τις συνιστώσες σπιν στον κινητικό όρο

$$\sum_{k,s} \varepsilon_k \alpha^+_{ks} \alpha_{ks} = \sum_{k} \varepsilon_k \alpha^+_{k\uparrow} \alpha_{k\uparrow} + \sum_{k} \varepsilon_k \alpha^+_{k\downarrow} \alpha_{k\downarrow} \qquad (10.41)$$

Με στόχο τη διαγωνιοποίηση του τελεστή (10.39) συμφέρει να γίνει η αντικατάσταση $k \rightarrow -k$ στο δεύτερο άθροισμα της προηγούμενης σχέσης, οπότε λόγω των εξ. (10.40, Γ.20) προκύπτει

$$\sum_{k} \varepsilon_k \alpha^+_{k\downarrow} \alpha_{k\downarrow} = \sum_{k} \varepsilon_k \alpha^+_{-k\downarrow} \alpha_{-k\downarrow} = \sum_{k} \varepsilon_k (1 - \alpha_{-k\downarrow} \alpha^+_{-k\downarrow}) \qquad (10.42)$$

Ο μεγάλος Χαμιλτόνιος τελεστής (10.39) γράφεται, λόγω των εξ. (10.41,42)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mathbf{H} - \mu\mathbf{N} = \sum_{k} (\varepsilon_k \alpha^{+}_{k\uparrow} \alpha_{k\uparrow} - \varepsilon_k \alpha_{-k\downarrow} \alpha^{+}_{-k\downarrow}) + \sum_{k,l} X^{+}_{k} \upsilon_{kl} \alpha_{-l\downarrow} \alpha_{l\uparrow}$$

$$+ \sum_{k,l} \alpha^{+}_{k\uparrow} \alpha^{+}_{-k\downarrow} \upsilon_{kl} X_l + \left[\left(\sum_{k} \varepsilon_k - \sum_{k,l} X^{+}_{k} X_l \right) = \text{σταθ.} \right]$$

$$\equiv \mathbf{H}' + \text{σταθ.} \tag{10.43}$$

Η σταθερά στην προηγούμενη έκφραση αφήνει αναλλοίωτο τον τελεστή πυκνότητας ρ_G, γιατί το $e^{-\beta(\text{σταθ.})}$ βγαίνει κοινός παράγοντας σε αριθμητή και παρονομαστή της (10.36) και εξαφανίζεται. Κρατάμε λοιπόν μόνο τον ενεργό όρο

$$\mathbf{H}' = \sum_{k} (\varepsilon_k \alpha^{+}_{k\uparrow} \alpha_{k\uparrow} - \varepsilon_k \alpha_{-k\downarrow} \alpha^{+}_{-k\downarrow})$$

$$+ \sum_{k} \left(\sum_{l} X^{+}_{l} \upsilon_{lk} \right) \alpha_{-k\downarrow} \alpha_{k\uparrow}$$

$$+ \sum_{k} \alpha^{+}_{k\uparrow} \alpha^{+}_{-k\downarrow} \left(\sum_{l} \upsilon_{kl} X_l \right) \tag{10.44}$$

όπου εναλλάξαμε τους δείκτες $k \leftrightarrow l$ στο δεύτερο άθροισμα. Ορίζουμε τη *συνάρτηση χάσματος*

$$\Delta_k \equiv \sum_{l} \upsilon_{kl} X_l \tag{10.45}$$

Η συνάρτηση αυτή θα προσδιοριστεί με αυτοσυνεπή τρόπο στην επόμενη παράγραφο. Ο ενεργός τελεστής (10.44) μετά τον ορισμό (10.45) γράφεται ισοδύναμα

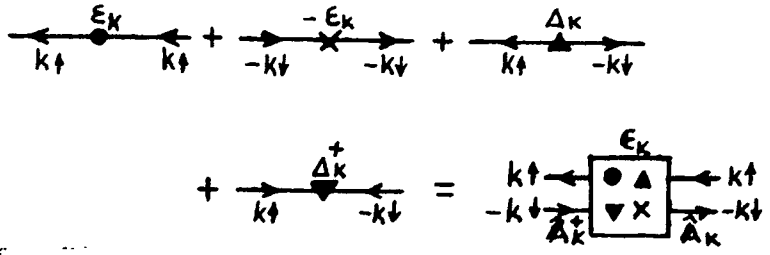
$$\mathbf{H}' = \sum_{k} (\varepsilon_k \alpha^{+}_{k\uparrow} \alpha_{k\uparrow} - \varepsilon_k \alpha_{-k\downarrow} \alpha^{+}_{-k\downarrow} + \Delta^{+}_{k} \alpha_{-k\downarrow} \alpha_{k\uparrow} + \Delta_k \alpha^{+}_{k\uparrow} \alpha^{+}_{-k\downarrow}) =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= \sum_k (\alpha^+_{k\uparrow} \quad \alpha_{-k\downarrow}) \begin{pmatrix} \varepsilon_k & \Delta_k \\ \Delta^+_k & -\varepsilon_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha^+_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \equiv \sum_k \hat{A}^+_k \in_k \hat{A}_k \qquad (10.46)$$

Οι ορισμοί των πινάκων - τελεστών $\hat{A}_k$ και $\hat{A}^+_k$, καθώς και του Ερμιτιανού 2×2 πίνακα $\in_k$, είναι προφανείς στην έκφραση (10.46).

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Μια χρήσιμη διαγραμματική απεικόνιση του τελεστή $\mathbf{H}_k'$ είναι



(10.47)

Οι δύο πρώτοι όροι διατηρούν τον αριθμό των ηλεκτρονίων, ενώ ο τρίτος (τέταρτος) τον αυξάνει (μειώνει).

Ο ενεργός μεγάλος Χαμιλτόνιος τελεστής (10.46) μπορεί να διαγωνιοποιηθεί με ένα μοναδιακό κανονικό μετασχηματισμό [Bogoliubov (1958)]. Ο μετασχηματισμός αυτός αποκαλύπτει τις ελεύθερες συλλογικές διεγέρσεις [: ημισωματίδια που ονομάζονται *μπογκολόνια* (bogolons)] του συστήματος, με τον εξής τρόπο.

Έστω ο *μοναδιακός* 2×2 πίνακας

$$\mathbb{U}_k \equiv \begin{pmatrix} u^*_k & v_k \\ -v^*_k & u_k \end{pmatrix}, \qquad |u_k|^2 + |v_k|^2 = 1 \qquad (10.48)$$

όπου u_k, v_k είναι μιγαδικές συναρτήσεις.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να επαληθευτεί ότι ισχύει $U_k^{-1} = U^+_k$, δηλαδή ότι πράγματι ο πίνακας U_k είναι μοναδιακός.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Αν $\hat{A}_k = U_k \hat{\Gamma}_k$, όπου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\hat{\Gamma}_k \equiv \begin{pmatrix} \gamma_{k0} \\ \gamma_{k1} \end{pmatrix} \tag{10.49}$$

να δειχθεί ότι οι νέοι τελεστές καταστροφής $(\gamma_{k0}, \gamma_{k1})$ και δημιουργίας $(\gamma^+_{k0}, \gamma^+_{k1})$ έχουν τις ίδιες αντιμεταθετικές σχέσεις (Γ.20) με τους παλιούς, δηλαδή ότι

$$[\gamma_{k\alpha}, \gamma^+_{k'\alpha'}]_+ = \delta_{kk'}\delta_{\alpha\alpha'}, \text{ κ.λ.π.}, \quad \alpha,\alpha' = 0,1 \tag{10.50}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3. Να δειχθεί ότι ο τελεστής γ_{k0} ελαττώνει την ορμή του συστήματος κατά $2\vec{k}$ και το σπιν κατά h. Τι δράση έχουν οι άλλοι τελεστές $\gamma_{k1}, \gamma^+_{k1}, \gamma^+_{k0}$ στο σύστημα ;

Απαιτούμε ο πίνακας U_k να διαγωνιοποιεί τον Ερμιτιανό πίνακα ϵ_k της εξ. (10.46) :

$$U^+_k \epsilon_k U_k = E_k \equiv \begin{pmatrix} E_{k0} & 0 \\ 0 & E_{k1} \end{pmatrix} \tag{10.50'}$$

Οι ιδιοτιμές E_{k0}, E_{k1} του ϵ_k βρίσκονται με τον γνωστό τρόπο της χαρακτηριστικής ορίζουσας .

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_k-\lambda & \Delta_k \\ \Delta^+_k & -\varepsilon_k-\lambda \end{vmatrix} = 0 \leftrightarrow E_{k0} = \sqrt{\varepsilon^2_k + |\Delta_k|^2} \equiv E_k , \quad E_{k1} = -E_k \tag{10.51}$$

Η εξ. (10.51) δίνει τη σχέση διασποράς των ημισωματιδίων (μποογκολονίων).

Με τον μετασχηματισμό (10.48) ο ενεργός όρος H' διαγωνιοποιείται ως προς τους τελεστές $\gamma_{k\alpha}$, $\gamma^+_{k\alpha}$ $(\alpha = 0,1)$. Πράγματι από τις εξ. (10.46,49,50') προκύπτει

$$H' = \sum_k \hat{\Gamma}^+_k \left(U^+_k \epsilon_k U_k\right) \hat{\Gamma}_k = \sum_k \hat{\Gamma}^+_k E_k \hat{\Gamma}_k$$

$$= \sum_{k,\alpha} E_{k\alpha} \gamma^+_{k\alpha} \gamma_{k\alpha} \equiv \sum_{k,\alpha} E_{k\alpha} n_{k\alpha} \tag{10.52}$$

Οι ιδιοτιμές του αριθμοτελεστή $n_{k\alpha}$ είναι $n_{k\alpha} = 0,1$ λόγω των αντιμεταθετικών σχέσεων (10.50). Ο ενεργειακός τελεστής (10.52) χαρακτηρίζει ένα *ιδανικό*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κβαντικό αέριο φερμιονίων (=μπογκολονίων). Τα ημισωματίδια αυτά είναι συλλογικές διεγέρσεις του συστήματος, όπως τα φωνόνια στο στερεό Debye, αλλά η σχέση διασποράς τους (10.51) είναι τελείως διαφορετική.

ΑΣΚΗΣΗ 4. Να αποδειχθεί ότι ισχύει

$$\rho_G \text{ (μπογκολονίων)} = \prod_{k,\alpha} \rho_{k\alpha}\,, \quad \rho_{k\alpha} \equiv (1 + e^{-\beta E_{k\alpha}})^{-1}\, e^{-\beta E_{k\alpha} n_{k\alpha}} \qquad (10.52')$$

< Υπόδειξη: Να αποδειχτεί πρώτα ότι ο μεταθέτης $[n_{k\alpha},\ n_{k'\alpha'}]_-$ μηδενίζεται> .

ii. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΧΑΣΜΑΤΟΣ

Θέλουμε τώρα να υπολογίσουμε με αυτοσυνεπή τρόπο τη συνάρτηση χάσματος Δ_k. Από την εξίσωση ορισμού (10.45) βλέπουμε ότι "πηγή" της Δ_k είναι το μέσο πεδίο X_l με την έννοια ότι, αν $X_l = 0$ για κάθε $\vec{l}$, τότε και $\Delta_k = 0$ για κάθε $\vec{k}$. Όμως το μέγεθος X_l ως μέση τιμή εξαρτάται από τη μεγάλη Χαμιλτόνια Η΄ [βλέπε εξ. (10.35,36,43)] και η Η΄ είναι συνάρτηση του Δ_k [βλέπε εξ. (10.46)]. Έτσι συμπληρώνεται ο αυτοσυνεπής υπολογιστικός κύκλος, για την πραγματοποίηση του οποίου θα χρειασθούν μερικά ενδιάμεσα αλγεβρικά βήματα.

α. ΜΕΣΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΗΜΙΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η μέση τιμή του τελεστικού πίνακα $\hat{A}_k \hat{A}^+_k$ είναι*, λόγω των εξ. (10.46, 35, Γ.20)

$$< A_k\, A^+_k > \;=\; < \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow}\, \alpha^+_{k\uparrow} & \alpha_{k\uparrow}\, \alpha_{-k\downarrow} \\ \alpha^+_{-k\downarrow}\, \alpha^+_{k\uparrow} & \alpha^+_{-k\downarrow}\, \alpha_{-k\downarrow} \end{pmatrix} >$$

$$= \begin{pmatrix} 1 - \bar{N}_{k\uparrow} & -X_k \\ -X^+_k & \bar{N}_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \qquad (10.53)$$

---

* Η μέση τιμή πίνακα ορίζεται ως ο πίνακας των μέσων τιμών.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου

$$\tilde{N}_{ks} \equiv \langle \alpha^{+}_{ks}\, \alpha_{ks} \rangle = Tr\,(\rho_G\, \alpha^{+}_{ks}\, \alpha_{ks}) \tag{10.54}$$

Το μέγεθος $\tilde{N}_{ks}$ είναι ο μέσος αριθμός *αλληλεπιδρώντων* ηλεκτρονίων στη μονοσωματιδιακή κατάσταση $|\vec{k},s\rangle$, που είναι βέβαια διαφορετικός από τον αριθμό κατάληψης $\tilde{n}^{(0)}_{ks}$ ελεύθερων ηλεκτρονίων της ίδιας κατάστασης, γιατί ισχύει $\tilde{n}^{(0)}_{ks} = Tr(\rho^{(o)}_G\, \alpha^{+}_{ks}\, \alpha_{ks})$ και προφανώς $\rho^{(o)}_G \neq \rho_G$. Γράφουμε ταυτοτικά

$$\langle A_k\, A^{+}_k \rangle \equiv \frac{1}{2}(1 + W) \Rightarrow W = \begin{pmatrix} 1 - 2\tilde{N}_{k\uparrow} & -2X_k \\ -2X^{+}_k & -1 + 2\tilde{N}_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \tag{10.55}$$

Το αντίστοιχο μέγεθος για τα μποσονόνια είναι, λόγω της δεύτερης των εξ. (10.49) :

$$\langle \Gamma_k\, \Gamma^{+}_k \rangle = \begin{pmatrix} \langle \gamma_{ko}\, \gamma^{+}_{ko} \rangle & \langle \gamma_{ko}\, \gamma^{+}_{k1} \rangle \\ \langle \gamma_{k1}\, \gamma^{+}_{ko} \rangle & \langle \gamma_{k1}\, \gamma^{+}_{k1} \rangle \end{pmatrix} \tag{10.56}$$

Από τις αντιμεταθετικές σχέσεις (10.50) προκύπτει

$$\langle \gamma_{k\alpha}\, \gamma^{+}_{k\alpha} \rangle = 1 - \tilde{n}_{k\alpha}\,, \qquad \tilde{n}_{k\alpha} \equiv \langle \gamma^{+}_{k\alpha}\, \gamma_{k\alpha} \rangle \tag{10.57}$$

όπου το μέγεθος $\tilde{n}_{k\alpha}$ είναι ο μέσος αριθμός ελεύθερων μποσονίων στην κατάσταση $|\vec{k}, \alpha = 0, 1\rangle$.

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθεί ότι τα μη διαγώνια στοιχεία του πίνακα (10.56) μηδενίζονται. Για παράδειγμα, $\langle \gamma_{ko}\, \gamma^{+}_{k1} \rangle \equiv Tr\,(\rho_G\, \gamma_{ko}\, \gamma^{+}_{k1}) = Tr\,(\gamma^{+}_{k1}\, \rho_G\, \gamma_{ko}) = 0$.

[Απόδειξη. Έχουμε $Tr\,(\gamma^{+}_{k1}\, \rho_G\, \gamma_{ko})$ = άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων της αναπαράστασης του τελεστή $(\gamma^{+}_{k1}\, \rho_G\, \gamma_{ko})$ στον χώρο Fock των ελεύθερων ημισωματιδίων = άθροισμα *μη* διαγώνιων στοιχείων της αναπαράστασης του ρ_G στον ίδιο χώρο Fock, γιατί: $\gamma_{ko}\, |...,n_{ko},n_{k1},...\rangle \neq \gamma_{k1}\, |...,n_{ko},n_{k1},...\rangle$. Όμως ο τελεστής ρ_G είναι διαγώνιος σε αυτό τον χώρο [βλέπε εξ. (10.36, 43, 52) και Άσκ.1 § Παρτ.Γ.2 ii]. Άρα ισχύει $Tr\,(\gamma^{+}_{k1}\, \rho_G\, \gamma_{ko}) = 0$. Όμοια αποδεικνύεται ότι $\langle \gamma_{k1}\, \gamma^{+}_{ko} \rangle = 0$. Γιατί ισχύει $\langle a_{k\uparrow}\, a_{.k\downarrow} \rangle \neq 0$ στην εξ. (10.53) :].

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να αποδειχθεί ότι ο μέσος αριθμός μποσονίων στην κατάσταση $|\vec{k}, \alpha\rangle$ είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\bar{n}_{k\alpha} = \frac{1}{2}(1 - \tanh\frac{\beta E_{k\alpha}}{2}) \ , \qquad \alpha = 0, 1 \tag{10.58}$$

και ότι η μέση τιμή (10.56) γίνεται

$$<\hat{\Gamma}_k \hat{\Gamma}^+_k> = \begin{pmatrix} 1-\bar{n}_{k0} & 0 \\ 0 & 1-\bar{n}_{k1} \end{pmatrix} \tag{10.59}$$

β. ΑΥΤΟΣΥΝΕΠΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ

Τώρα μπορούμε να συσχετίσουμε τις μέσες τιμές (10.55, 59) με τον μοναδιακό μετασχηματισμό (10.49). Έχουμε

$$<\hat{A}_k \hat{A}^+_k> = U_k <\hat{\Gamma}_k \hat{\Gamma}^+_k> U^+_k \tag{10.60}$$

γιατί η μέση τιμή <...> δρα στους τελεστές, όχι στους πίνακες μιγαδικών αριθμών. Αντικατάσταση των εξ.(10.55, 59, 58) στην εξ. (10.60) δίνει [βλέπε (10.51)] :

$$W_k = U_k \begin{pmatrix} \tanh(\beta E_k/2) & 0 \\ 0 & -\tanh(\beta E_k/2) \end{pmatrix} U^+_k \tag{10.61}$$

Βγάζουμε κοινό παράγοντα την υπερβολική εφαπτομένη και χρησιμοποιούμε τις εξ. (10.50΄, 51), οπότε βρίσκουμε

$$W_k = E^{-1}_k \tanh(\frac{\beta E_k}{2}) \epsilon_k \tag{10.62}$$

Ισότητα πινάκων σημαίνει ισότητα των αντίστοιχων στοιχείων τους. Εξισώνουμε λοιπόν τα πάνω-δεξιά στοιχεία των πινάκων στη (10.62). Από τους ορισμούς (10.46, 55) προκύπτει

$$-2X_k = E^{-1}_k \Delta_k \tanh(\frac{\beta E_k}{2}) \tag{10.63}$$

Πολλαπλασιάζουμε την εξ. (10.63) επί v_{lk}, αθροίζουμε ως προς k και χρησιμοποιούμε τον ορισμό (10.45) με εναλλαγή των δεικτών k, l. Έτσι καταλήγουμε στη γενική αυτοσυνεπή εξίσωση για την παράμετρο τάξεως Δ_l :

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$-2 \sum_k \upsilon_{kl} X_k = \sum_k \upsilon_{kl} \frac{\Delta_k}{E_k} \tanh\left(\frac{\beta E_k}{2}\right)$$

$$\leftrightarrow \quad \Delta_l = -\frac{1}{2} \sum_k \upsilon_{kl} \frac{\Delta_k}{E_k} \tanh\left(\frac{\beta E_k}{2}\right) \tag{10.64}$$

Από τη συγκεκριμένη μορφή ζεύξεων (10.30) της θεωρίας BCS και από τον ορισμό (10.45), με ή χωρίς εναλλαγή δεικτών, έχουμε

$$\Delta_k = \sum_l{}' \left(-\frac{\upsilon_0}{V}\right) X_l = \sum_k{}' \left(-\frac{\upsilon_0}{V}\right) X_k = \Delta_l \equiv \Delta \tag{10.65}$$

Ο τόνος στο άθροισμα σημαίνει περιορισμό των κυματανυσμάτων στη στενή ενεργειακή ζώνη γύρω από την επιφάνεια Fermi, όπως απαιτεί η εξ. (10.30). Η γενική μορφή (10.64) καταλήγει [λόγω των εξ. (10.51,65)] στην περίφημη *εξίσωση χάσματος*

$$1 = \frac{\upsilon_0}{V} \sum_k{}' \frac{\tanh\left[\beta E_k(\Delta)/2\right]}{2 E_k(\Delta)} \tag{10.66}$$

Σημειώστε ότι από τη σχέση διασποράς (10.51) προκύπτει $E_k = E_k(\Delta)$, οπότε η εξίσωση χάσματος δίνει τη συνάρτηση $\Delta = \Delta(T)$.

iii. ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΓΕΘΗ

Για μακροσκοπικό όγκο V το άθροισμα κυματανυσμάτων $\Sigma_k{}'$ στην εξίσωση χάσματος (10.66) μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα κατά τα γνωστά [βλέπε π.χ. εξ. (8.88) χωρίς το g_s] και παίρνουμε λόγω των εξ. (10.30, 40, 51):

$$1 = \upsilon_0 \int_{-\hbar\omega_D}^{+\hbar\omega_D} d\varepsilon_k \; \rho(k) \frac{\tanh\{(\beta/2)[\varepsilon^2_k + \Delta^2(T)]^{1/2}\}}{2\,[\varepsilon^2_k + \Delta^2(T)]^{1/2}} \tag{10.67}$$

Επειδή η ενέργεια Debye είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια Fermi, υπολογίζουμε την πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα όγκου, $\rho(k) \equiv g(\varepsilon_k)/V$,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

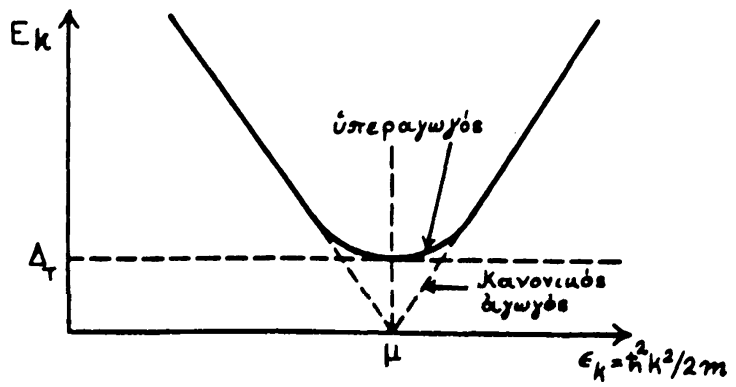
πάνω στην επιφάνεια Fermi ($|\vec{k}| = k_F$) , όπου το $g(E)$ ορίζεται στην εξ. (5.25). Άρα έχουμε την προσεγγιστική μορφή της εξίσωσης χάσματος

$$1 \approx \varrho_F v_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\varepsilon_k \frac{\tanh\{(\beta/2)[\varepsilon^2_k + \Delta^2(T)]^{1/2}\}}{[\varepsilon^2_k + \Delta^2(T)]^{1/2}} \qquad (10.68)$$

όπου $\varrho_F = m\, k_F / 2\pi^2\hbar^2$. Ο παράγοντας 2 στον παρονομαστή της (10.67) εξαφανίστηκε, γιατί η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση είναι άρτια ως προς ε_k. Η εξ. (10.68) δίνει την κρίσιμη θερμοκρασία με το ακόλουθο σκεπτικό.

Το Σχ. 10.8 δείχνει τη σχέση διασποράς των μποογκολονίων εξ. (10.51, 40, 65) : $E_k = [(\epsilon_k - \mu)^2 + \Delta^2_T]^{1/2}$ και των ελεύθερων ηλεκτρονίων : $E^{(o)}_k = |\epsilon_k - \mu|$. Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας οφείλει την ύπαρξή του στο ελάχιστο πεπερασμένο ποσό ενέργειας Δ_T που απαιτείται για να διεγερθεί αγώγιμα το σύστημα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, δηλαδή να γεννηθεί έστω και ένας συλλογικός βαθμός ελευθερίας που ονομάζεται μποογκολόνιο. Όταν μηδενισθεί το ελάχιστο ενεργειακό χάσμα Δ_T, τότε εξαφανίζεται η υπερ-αγωγιμότητα και ο αγωγός επανέρχεται στην κανονική αγώγιμη κατάσταση. Άρα η κρίσιμη θερμοκρασία προσδιορίζεται από τη συνθήκη

$$\Delta(T_c) = 0 \qquad (10.69)$$



Σχήμα 10.8. Το φάσμα διεγέρσεως κανονικής (κεκλιμένη διακεκομμένη γραμμή) και υπεραγώγιμης φάσης (πλήρης γραμμή) σε θερμοκρασία $T < T_c$. Η παράμετρος τάξεως Δ_T μηδενίζεται στο κρίσιμο σημείο T_c [βλέπε εξ. (10.69)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αντικατάσταση της συνθήκης (10.69) στην εξίσωση χάσματος (10.68) δίνει

$$1 = \varrho_F \upsilon_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\varepsilon_k \frac{\tanh(\beta_c \varepsilon_k / 2)}{\varepsilon_k} = \varrho_F \upsilon_0 \int_0^{\Lambda_c} \frac{dx}{x} \tanh x \qquad (10.70)$$

όπου $\Lambda_c \equiv \hbar\omega_D / 2kT_c$. Ολοκληρώνουμε κατά παράγοντες τη (10.70) και έχουμε

$$\frac{1}{\varrho_F \upsilon_0} = \ln x \cdot \tanh x \,|_0^{\Lambda_c} - \int_0^{\Lambda_c} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} \qquad (10.71)$$

Σε όλες τις σπουδαιότερες περιπτώσεις κανονικών υπεραγωγών ισχύει πειραματικά $\Lambda_c >> 1$. Άρα η εξ. (10.71) δίνει προσεγγιστικά

$$\frac{1}{\varrho_F \upsilon_0} \approx \ln \Lambda_c - \int_0^{\infty} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} \qquad (10.72)$$

Το ολοκλήρωμα στην εξ. (10.72) ισούται με $-\ln(4e^{\gamma}/\pi)$, όπου γ είναι η σταθερά του Euler: $e^{\gamma} \approx 1.781$ [βλέπε π.χ. Gradshteyn (1965), τύπος 4.371(3)]. Άρα η εξ. (10.72) ισοδυναμεί με*

$$k T_c \approx \frac{2 e^{\gamma}}{\pi} \hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{\upsilon_0 \varrho_F}\right) \approx 1.13\, \hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{\upsilon_0 \varrho_F}\right) \qquad (10.73)$$

Αν γνωρίζουμε τη ζεύξη υ_0, τη συχνότητα Debye και την ενέργεια Fermi, υπολογίζουμε από την προηγούμενη εξίσωση την κρίσιμη θερμοκρασία. Στην πράξη προσδιορίζεται πειραματικά το T_c, οπότε η εξ. (10.73) δίνει τη ζεύξη ηλεκτρονίου - φωνονίου που είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό των ζευγών Cooper.

Αν δεν χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση $\Lambda_c >> 1$, το ολοκλήρωμα στην εξ. (10.70) εκφράζεται ως δυναμοσειρά :

$$\int_0^{\Lambda_c} \frac{dx}{x} \tanh x = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2^{2k}(2^{2k} - 1) B_{2k}}{(2k - 1)(2k)!} \Lambda_c^{2k-1}$$

---

* Παρατηρούμε ότι $\lim T_c = 0$ όταν $\upsilon_0 \to 0$, όπως το περιμέναμε, αφού στο ελεύθερο αέριο ηλεκτρονίων ($\upsilon_0 = 0$) δεν εμφανίζονται φαινόμενα υπεραγωγιμότητας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

B_n είναι οι *αριθμοί Bernoulli* που ορίζονται από τη γεννήτρια συνάρτηση [βλέπε Gradshteyn (1965), τύπος 2.479(7)]

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^n}{n!}$$

Από την εξ. (10.68) μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της συνάρτησης χάσματος στο απόλυτο μηδέν, $\Delta_0 \equiv \Delta(0)$, ως εξής : επειδή $\lim \tanh x = 1$ όταν $x \to \infty$, η εξ. (10.68) δίνει για $\beta \to \infty$ ($T \to 0$) :

$$1 = \varrho_F \, v_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\varepsilon_k \, \frac{1}{[\varepsilon^2_k + \Delta_0^2]^{1/2}}$$

$$= \varrho_F \, v_0 \ln \left[\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} + \sqrt{\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \right)^2 + 1} \right] \qquad (10.74)$$

Για ασθενή ζεύξη v_0 έχουμε $\varrho_F \, v_0 << 1$, οπότε ο λογάριθμος στην εξ. (10.74) είναι πολύ μεγαλύτερος από τη μονάδα. Επειδή η συνάρτηση $\ln x$ είναι αύξουσα, το ίδιο το όρισμα του λογαρίθμου θα είναι πολύ μεγαλύτερο από τη μονάδα. Επομένως στο όριο πολύ μικρής ζεύξης θα ισχύει

$$(\hbar\omega_D / \Delta_0) >> 1 \Rightarrow \sqrt{(\hbar\omega_D / \Delta_0)^2 + 1} \approx (\hbar\omega_D / \Delta_0)$$

και η (10.74) δίνει

$$\Delta_0 \approx 2 \hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{v_0 \varrho_F} \right) , \qquad v_0 \varrho_F << 1 \qquad (10.75)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Ποτέ δεν θα μπορούσαμε να προσεγγίσουμε τη βασική υπεραγώγιμη κατάσταση $|\psi>_S$ και να υπολογίσουμε την παράμετρο Δ_0 χρησιμοποιώντας θεωρία διαταραχών ως προς τη ζεύξη v_0, γιατί το Δ_0 στην έκφραση (10.75) έχει ουσιώδη ανωμαλία στο ιδανικό σημείο $v_0 = 0$.

Η κρίσιμη θερμοκρασία (10.73) και η συνάρτηση χάσματος στο απόλυτο μηδέν (10.75) εξαρτώνται δραστικά από τις ειδικές για κάθε υπεραγωγό σταθερές v_0 και ω_D. Όσον αφορά τη σταθερά ω_D, που εισέρχεται στην εξ.

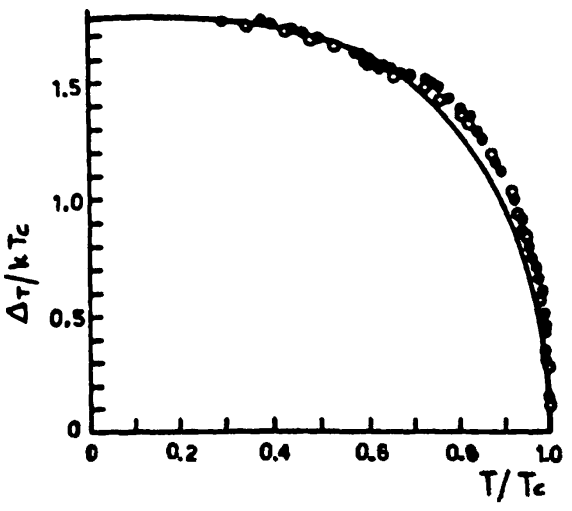
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(10.30) φαινομενολογικά για να περιορίσει την ενεργειακή περιοχή σχηματισμού ζευγών Cooper, θα μπορούσε να πολλαπλασιασθεί επί έναν παράγοντα τάξεως μονάδας χωρίς να αλλάξει ο ρόλος της στη θεωρία BCS. Αν όμως διαιρέσουμε την εξίσωση (10.75) με την (10.73) βρίσκουμε

$$\frac{\Delta_0}{kT_c} = \pi\, e^{-\gamma} \approx 1.76\,, \qquad v_0\, \varrho_F << 1 \tag{10.76}$$

Ο λόγος (10.76) είναι μια *παγκόσμια σταθερά* ανεξάρτητη από τον συγκεκριμένο υπεραγωγό κατηγορίας ασθενούς ζεύξης. Στο εργαστήριο προκύπτουν για τους υπεραγωγούς Cd, Al, Sn, Pb οι τιμές $(\Delta_0/kT_c) = 1.6$, (1.3÷2.1), 1.6 και 2.2 αντίστοιχα, που βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή $\pi\, e^{-\gamma}$.

Η θεωρία BCS εξηγεί ακόμη και το λεγόμενο *ισοτοπικό αποτέλεσμα*, σύμφωνα με το οποίο η κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας για διάφορα ισότοπα του ίδιου στοιχείου μεταβάλλεται με τη μάζα M κάθε ιόντος του πλέγματος σαν $T_c \propto M^{-1/2}$. Από την εξ. (10.73) βλέπουμε ότι $T_c \propto \omega_D$. Άρα ισχύει πράγματι $T_c \propto M^{-1/2}$, αφού $\omega_D \propto 1/\sqrt{M}$, όπως στον αρμονικό ταλαντωτή.



Σχήμα 10.9. Μεταβολή της παραμέτρου τάξεως Δ_T με τη θερμοκρασία $T(\leq T_c)$: σύγκριση πειραματικών δεδομένων κασσίτερου [βλέπε Morse (1957)] με την πρόβλεψη της θεωρίας BCS.

Η εξίσωση (10.68) μπορεί να λυθεί με αριθμητικές μεθόδους και να δώσει την εξάρτηση της συνάρτησης χάσματος $\Delta = \Delta(T)$ από τη θερμοκρασία. Το

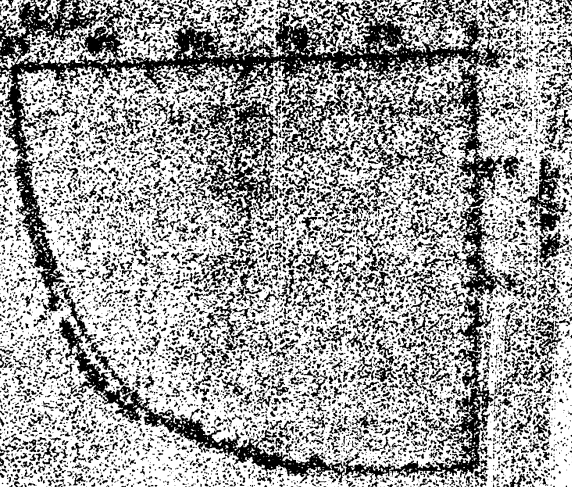
Σχ.10.9 συγκρίνει τον *παγκόσμιο λόγο* Δ_T/kT_c με το πείραμα. Κοντά στην κρίσιμη περιοχή του Σχ. 10.9 η συνάρτηση Δ(Τ) έχει τη μορφή [βλέπε π.χ. Πβλ. III-5]

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta_0} \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \qquad (10.77)$$

Άρα ο κρίσιμος εκθέτης β της παραμέτρου τάξεως Δ(Τ) έχει την τιμή 1/2, που είναι τυπικό αποτέλεσμα μιας θεωρίας μέσου πεδίου.

Η θεωρία BCS βασίζεται στην ενεργό Χαμιλτόνια (10.33) που δεν προκύπτει από βασικότερες αρχές της κβαντικής φυσικής, αλλά όπως είδαμε οι προβλέψεις της βρίσκονται σε αξιόπιστη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα συνηθισμένων υπεραγωγών. Μέσα στην προηγούμενη όμως δεκαετία ανακαλύφθηκαν *υπεραγωγοί βαρέων φερμιονίων*, και ακόμη πιο πρόσφατα *υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας* ($T_c \leq 50\%$ θερμοκρασίας δωματίου!) με ασυνήθιστες ιδιότητες στην υπεραγώγιμη αλλά και στην κανονική φάση. Γι αυτούς τους νέου τύπου υπεραγωγούς παραμένει ανοικτό μέχρι σήμερα ακόμη και το πρόβλημα προσδιορισμού του βασικού ελκτικού μηχανισμού μεταξύ των ηλεκτρονίων [Βλέπε π.χ. Leggert (1989), Davidov (1990), Anderson (1995)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



ZYMINAHPOMA

IV

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Α. ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΙΚΗ ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΕΞΙΣΩΣΗΣ MASTER

Έστω $H = H_0 + \delta H$ η Χαμιλτόνια απομονωμένου συστήματος, όπου $|<\delta H>| << |<H_0>|$. Αν $\mathbf{H}_0 | n> = E_{on} | n >$, $n = 1,2,\ldots \Omega$ είναι η εξίσωση ιδιοτιμών του αδιατάρακτου τελεστή $\mathbf{H}_0$, η εξ. (2.18) δίνει

$$|\psi_{t+\Delta t}> = e^{-i\mathbf{H}\Delta t} |\psi_t> \qquad (A.1)$$

σε σύστημα μονάδων που ισχύει $\hbar = 1$ (μονάδα στροφορμής).
Η πιθανότητα κατάληψης της $| n >$ σε χρόνο $t + \Delta t$ είναι, λόγω της εξ. (2.39)

$$p_n(t+\Delta t) = |<n|\psi_{t+\Delta t}>|^2 = <\psi_t| e^{i\mathbf{H}\Delta t} | n> <n| e^{-i\mathbf{H}\Delta t} |\psi_t>$$

$$= <\psi_t | \sum_k |k><k| e^{i\mathbf{H}\Delta t} | n> <n| e^{-i\mathbf{H}\Delta t} \sum_l |l> <l| \psi_t> \qquad (A.2)$$

Υποθέτουμε [§4.A.1] τυχαιότητα δράσεως της διαταραχής δH, από την οποία προκύπτει τυχαιότητα φάσεων των πλατών πιθανότητας για κάθε χρονική στιγμή. Κατά συνέπειαν οι μη διαγώνιοι όροι $k \neq l$ στην (A.2) αλλάζουν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πρόσημο πολύ γρήγορα και τυχαία, με αποτέλεσμα να αλληλοαναιρούνται στη διάρκεια μιας μέτρησης* . Άρα μπορούμε να γράψουμε προσεγγιστικά

$$p_n(t+\Delta t) \approx \sum_k \langle\psi_t|k\rangle\langle k|e^{iH\Delta t}|n\rangle\langle n|e^{-iH\Delta t}|k\rangle\langle k|\psi_t\rangle =$$

$$= \sum_k |\langle n|e^{-iH\Delta t}|k\rangle|^2 p_k(t) \qquad (A.3)$$

Η έκφραση αυτή γράφεται ισοδύναμα

$$p_n(t+\Delta t) = |\langle n|e^{-iH\Delta t}|n\rangle|^2 p_n(t) + \sum_{k(\neq n)} |\langle n|e^{-iH\Delta t}|k\rangle|^2 p_k(t) \qquad (A.4)$$

Λόγω διατήρησης της πιθανότητας έχουμε

$$|\langle n|e^{-iH\Delta t}|n\rangle|^2 = 1 - \sum_{k(\neq n)} |\langle k|e^{-iH\Delta t}|n\rangle|^2 \qquad (A.5)$$

Άρα η εξ. (A.4) γράφεται

$$p_n(t+\Delta t) - p_n(t) = \sum_{k(\neq n)} [-|\langle k|e^{-iH\Delta t}|n\rangle|^2 p_n(t) + |\langle n|e^{-iH\Delta t}|k\rangle|^2 p_k(t)] \qquad (A.6)$$

Σε πρώτη διαταραχτική τάξη ως προς δH για τα μιγαδικά πλάτη, έχουμε

$$|\langle n|e^{-i(H_o+\delta H)\Delta t}|k\rangle|^2 \approx \Delta t \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) |\langle n|\delta H|k\rangle|^2 \delta(E_{on} - E_{ok}) \qquad (A.7)$$

με αποκατάσταση στο β΄ μέλος της σταθεράς του Planck. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ο *χρυσός κανόνας* Fermi της χρονοεξαρτώμενης κβαντικής θεωρίας διαταραχών [βλέπε π.χ. Sakurai (1985), Τραχανά (1988)]. Αντικατάσταση της (A.7) στην (A.6) δίνει στο όριο $\Delta t \to 0$ την εξίσωση Master (4.7, 8).

Είναι δυνατό να αποδειχθεί η εξίσωση Master από την ασθενέστερη υπόθεση της τυχαιότητας φάσεων όχι για κάθε χρονική στιγμή, όπως δεχθήκαμε στην απλοποίηση (A.2)→(A.3), αλλά σε μια μόνο (αρχική) τιμή $t = t_o$ [βλέπε

---

* Έχουμε εξαφάνιση των χρωσσών συμβολής των πιθανοτήτων, όπως στο γνωστό πείραμα δύο οπών του Feynman [(1965) : §1- 6, Σχ.1- 4] όταν προσθέτουμε μια ασύγχρονη πηγή φωτός (↔ δH) πίσω από τις οπές για να διακρίνουμε από πού θα περάσει το ηλεκτρόνιο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Van Hove (1955) και (1957)]. Η απόδειξη που αναπτύχθηκε πιο πάνω οφείλεται στον Pauli [βλέπε Pauli (1965)].

B. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ LAPLACE

Θεωρούμε μια συνάρτηση $g(t) \mid \mathbb{R}$ διαφορίσιμη στον πραγματικό άξονα $\mathbb{R}$, εκτός (ίσως) από μερικά σημεία όπου η $g(t)$ και η παράγωγος της $g'(t)$ επιτρέπεται να έχουν πεπερασμένη ασυνέχεια. Υποθέτουμε ακόμη ότι υπάρχει το ολοκλήρωμα

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{-ct}\, g(t)\ , \qquad c \in (\alpha, \beta) \tag{B.1}$$

Με αυτές τις προϋποθέσεις ορίζεται ο *αμφίδρομος* μετασχηματισμός Laplace

$$L^{(\pm)}[g(t)] \equiv \tilde{g}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-st}\, g(t)\ , \quad s \in \mathbb{C},\ Re(s) \equiv c \in (\alpha, \beta) \tag{B.2}$$

Για να αντιστρέψουμε τον (B.2) χρησιμοποιούμε τον μετασχηματισμό Fourier στη μορφή

$$F[f(t)] \equiv \tilde{f}(\upsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, f(t)\, e^{-i\upsilon t} \tag{B.3}$$

που γνωρίζουμε ότι έχει αντίστροφο

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\upsilon\, \tilde{f}(\upsilon)\, e^{i\upsilon t} \tag{B.4}$$

Αντικατάσταση του (B.3) στον (B.4) δίνει τον *ολοκληρωτικό τύπο Fourier*

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\upsilon\, e^{i\upsilon t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ e^{-i\upsilon\omega}\ f(\omega) \tag{B.5}$$

Ορίζουμε $f(t) \equiv e^{-ct}\, g(t)$ στον (B.5) και παίρνουμε, λόγω του (B.2)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$e^{-ct}\, g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dv\, e^{ivt} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, g(\omega)\, e^{-\omega(c+iv)}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dv\, e^{ivt}\, \tilde{g}(c+iv) \qquad \text{(B.6)}$$

Εισαγωγή της μιγαδικής μεταβλητής $c+iv \equiv s$ δίνει

$$g(t) = \frac{e^{ct}}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} d(iv)\, e^{(s-c)t}\, \tilde{g}(c+iv)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} ds\, e^{st}\, \tilde{g}(s), \quad Re(s) = c \in (\alpha, \beta) \qquad \text{(B.7)}$$

Ο (B.7) είναι αντίστροφος του (B.2).

Αν $g(t < 0) \equiv 0$, οι αμφίδρομες σχέσεις (B.2,7) οδηγούν στον *κανονικό* μετασχηματισμό Laplace

$$L[g(t)] \equiv \tilde{g}(s) = \int_{0}^{+\infty} dt\, e^{-st}\, g(t) \qquad \text{(B.8)}$$

και στον αντίστροφό του

$$L^{-1}[\tilde{g}(s)] \equiv g(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} ds\, e^{st}\, \tilde{g}(s) \qquad \text{(B.9)}$$

Ο πραγματικός αριθμός c στο προηγούμενο ολοκλήρωμα επιλέγεται έτσι ώστε να ισχύει

$$Re\,[\text{κάθε ιδιομορφίας της } \tilde{g}(s)] < c \in (\alpha, \beta) \qquad \text{(B.10)}$$

Η έκφραση (B.9) λέγεται *ολοκλήρωμα Bromwich* και υπολογίζεται στην πράξη μέσω του γνωστού θεωρήματος *ολοκληρωτικών υπολοίπων* [βλέπε π.χ. Βέργαδου (1989)].

Η παράγωγος της g(t) μετασχηματίζεται ως εξής :


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$L[g'(t)] = \int_0^\infty dt\ e^{-st}\ g'(t) = g(t)\, e^{-st}\,|_0^\infty + s \int_0^\infty dt\, e^{-st}\ g(t)$$

Άρα λόγω των (Β.1, 8) ισχύει

$$L[g'(t)] = -g(0) + sL[g(t)] \tag{Β.11}$$

Όμοια υπολογίζονται οι μετασχηματισμοί παραγώγων ανώτερης τάξης $L[g^{(n)}(t)]$, n = 2,3,... Συνεπώς ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων με σταθερούς συντελεστές μετατρέπεται σε αλγεβρικό σύστημα μέσω του μετασχηματισμού Laplace (Β.8).

Μια άλλη πολύ χρήσιμη ιδιότητα του μετασχηματισμού Laplace εκφράζει το *θεώρημα συνέλιξης* (convolution):

$$L[\int_0^t dt_1\ g_1(t - t_1)\ g_2(t_1)] = L[g_1(t)]\ L[g_2(t)] \tag{Β.12}$$

και γενικότερα

$$L[\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-2}} dt_{n-1}\ g_1(t - t_1)\, g_2(t_1 - t_2) \cdots g_{n-1}(t_{n-2} - t_n)\, g_n(t_n)]$$

$$= L[g_1(t)]\ L[g_2(t)] \cdots L[g_n(t)] \tag{Β.13}$$

Η απόδειξη των (Β.12,13) βασίζεται στο αντίστοιχο θεώρημα συνέλιξης για τον μετασχηματισμό Fourier [βλέπε π.χ. Morse (1953)]:

$$F[\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1\ f_1(x - x_1)\ f_2(x_1)] = F[f_1(x)]\ F[f_2(x)] \tag{Β.14}$$

και την παρατήρηση [βλέπε (Β.8)]

$$g_1(t - t_1 < 0) \equiv 0\,, \qquad g_2(t_1 < 0) \equiv 0$$

Άρα ισχύει

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt_1\ g_1(t - t_1)\, g_2(t_1) = \int_0^t dt_1\ g_1(t - t_1)\, g_2(t_1)$$

και το θεώρημα (Β.14) οδηγεί στο (Β.12).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το θεώρημα (Β.12) είναι πολύ χρήσιμο στη λύση ορισμένων *ολοκληρωτικών* εξισώσεων τις οποίες μετατρέπει σε αλγεβρικές ως προς τη συζυγή μεταβλητή s της εξ. (Β.8). Γενικεύεται μάλιστα για συναρτήσεις - τελεστές $g(t)$ με $\mu\eta$ μηδενικούς τους μεταθέτες $[g(t_j), g(t_k)]$ όταν $t_j \neq t_k$.

Γ. ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ FOCK - ΔΕΥΤΕΡΗ ΚΒΑΝΤΩΣΗ

1. ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΣΕ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Έστω βαθμωτό σωματίδιο μάζας m σε εξωτερικό δυναμικό $U_1(\vec{x})$ κινούμενο σε δοχείο όγκου V με πλήρες σύνολο (=βάση) μικροκαταστάσεων

$$\{ |\vec{k}\rangle : \sum_k |\vec{k}\rangle\langle\vec{k}| = 1 \} \qquad (\Gamma.1)$$

Για παράδειγμα, $|\vec{k}\rangle$ μπορεί είναι ιδιοκατάσταση ορμής $\hbar\vec{k}$ με κυματοσυνάρτηση

$$\langle\vec{x}|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{x}) \qquad (\Gamma.2)$$

Ο μονοσωματιδιακός τελεστής $U_1(\vec{x})$ που αντιστοιχεί στη συνάρτηση $U_1(\vec{x})$ γράφεται

$$U_1(\vec{x}) = (\sum_l |\vec{l}\rangle\langle\vec{l}|)\, U_1 (\sum_k |\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|) = \sum_{l,k} \langle\vec{l}|U_1|\vec{k}\rangle\, |\vec{l}\rangle\langle\vec{k}| \qquad (\Gamma.3)$$

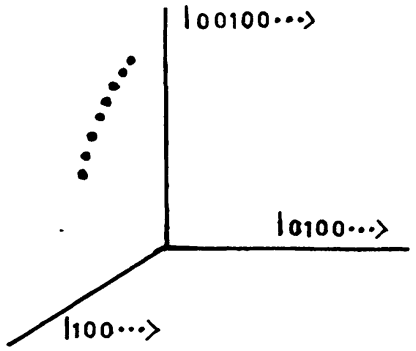
Παρατηρούμε ότι ο προβολικός τελεστής $|\vec{l}\rangle\langle\vec{k}|$ δίνει μηδέν όταν δρα στην κατάσταση $|\vec{n}\rangle$, εκτός αν $\vec{n} = \vec{k}$, οπότε δίνει την κατάσταση $|\vec{l}\rangle$. Υποθέτουμε βέβαια ορθογωνιότητα :

$$\langle\vec{k}|\vec{n}\rangle = \delta_{kn}, \quad \forall\, \vec{k}, \vec{n} \qquad (\Gamma.4)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μπορούμε να ερμηνεύσουμε τον "προβολέα" $|\vec{l}><\vec{k}|$ σαν τελεστή που απομακρύνει το σωματίδιο από την κατάσταση $|\vec{k}>$ και το παρουσιάζει στην $|\vec{l}>$. Σε πιό εντυπωσιακή διατύπωση : ο τελεστής $|\vec{l}><\vec{k}|$ *καταστρέφει* ένα σωματίδιο στην κατάσταση $|\vec{k}>$ και *δημιουργεί* ένα ακριβώς όμοιο (ταυτοτικό) στην κατάσταση $|\vec{l}>$.

Ο γνωστός χώρος Hilbert του σωματιδίου παριστάνεται συμβολικά στο Σχ. Π.1



Σχήμα Π.1. Συμβολική απεικόνιση ενός απειροδιάστατου μονοσωματιδιακού χώρου Hilbert.

Στο σχήμα αυτό $|100...>$ συμβολίζει την κατάσταση $|\vec{k}_1>$, $|0100...>$ την $|\vec{k}_2>$, $|00100...>$ την $|\vec{k}_3>$, κ.λ.π. μέχρι να εξαντληθούν οι ιδιοκαταστάσεις $\{|\vec{k}>\}$.

Μπορούμε να προσαρτήσουμε στο Σχ. Π.1 τη λεγόμενη *κατάσταση κενού* $|0>$ (= "άδειο δοχείο"), εξ ορισμού ορθογώνια σε κάθε μια από τις προηγούμενες μονοσωματιδιακές καταστάσεις :

$$<\vec{k}|0> = 0, \qquad <0|0> = 1, \quad \forall k \tag{Γ.5}$$

Έτσι προκύπτει ο *χώρος Fock* για *ένα* σωματίδιο

$$\{ |0>, |100...>, |010...>, |001...> , ... \} \tag{Γ.6}$$

Ο προηγούμενος προβολικός τελεστής γράφεται τότε και ως εξής :

$$|\vec{l}><\vec{k}| = |\vec{l}><0|0><\vec{k}| \equiv b^+_l \, b_k \tag{Γ.7}$$

όπου $b_k \equiv |0><\vec{k}|$ λέγεται *τελεστής καταστροφής* στην κατάσταση $|\vec{k}>$, γιατί εξαφανίζει ένα σωματίδιο κατάστασης $|\vec{k}>$, και $b^+_l \equiv |\vec{l}><0|$ λέγεται *τελεστής*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δημιουργίας στην κατάσταση $|\vec{l}>$, γιατί δημιουργεί εκ του μηδενός ("άδειο δοχείο") σωματίδιο στην κατάσταση $|\vec{l}>$.

Μετά τον ορισμό (Γ.7) η έκφραση (Γ.3) δίνει τον τελεστή δυναμικής ενέργειας στη μορφή

$$U_1(\vec{x}) = \sum_{l,k} <\vec{l}\,|\,U_1(\vec{x})\,|\,\vec{k}>\; b^+_l\, b_k \qquad (\Gamma.8)$$

Με όμοιο τρόπο αποδεικνύεται ότι ο τελεστής κινητικής ενέργειας $K = \vec{p}^2/2m$ εκφράζεται ως

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{l,k} <\vec{l}\,|\,\vec{p}^2\,|\,\vec{k}>\; b^+_l\, b_k \qquad (\Gamma.9)$$

Χρησιμοποιώντας πληρότητα στη βάση των θέσεων [(6.116): γενίκευση στο R^3] γράφουμε τη (Γ.8)

$$U_1(\vec{x}) = \int_V d^3x \int_V d^3y \,(\sum_l b^+_l <\vec{l}\,|\,\vec{y}>) <\vec{y}|U_1(\vec{x})|\,\vec{x}> (\sum_k <\vec{x}\,|\,\vec{k}>\, b_k) \qquad (\Gamma.10)$$

Ορίζουμε τώρα τον *πεδιακό τελεστή*

$$\psi(\vec{x}) \equiv \sum_k <\vec{x}\,|\,\vec{k}>\, b_k \qquad (\Gamma.11)$$

που καταστρέφει το σωματίδιο στη θέση $\vec{x}$ άσχετα από την κατάσταση $|\,\vec{k}>$ στην οποία μπορεί να βρίσκεται. Ο *Ερμιτιανός συζυγής* του τελεστή (Γ.11) είναι

$$\psi^+(\vec{x}) = \sum_k <\vec{k}\,|\,\vec{x}>\, b^+_k \qquad (\Gamma.11')$$

οπότε η εξ. (Γ.10) γράφεται εναλλακτικά *

$$U_1(\vec{x}) = \int_V d^3x \int_V d^3y \;\; \psi^+(\vec{y}) <\vec{y}|U_1(\vec{x})|\,\vec{x}> \psi(\vec{x}) \qquad (\Gamma.12)$$

---

* Προσοχή! Να γίνεται διάκριση του τελεστή $\psi(\vec{x})$ από την κυματοσυνάρτηση $\psi(\vec{x}) = <\vec{x}|\psi>$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στη συγκεκριμένη βάση ιδιοσυναρτήσεων της ορμής (Γ.2), το στοιχείο πίνακα της τελεστικής εξ. (Γ.12) γίνεται

$$\langle \vec{l}|U_1(\vec{x})|\vec{k}\rangle = \int_V d^3x \int_V d^3y \ \langle \vec{l}|\vec{y}\rangle \langle \vec{y}|U_1(\vec{x})|\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\vec{k}\rangle$$

$$= \frac{1}{V}\int_V d^3x \int_V d^3y \ \exp(-i\vec{l}\cdot\vec{y})\, U_1(\vec{x})\, \delta(\vec{x}-\vec{y}) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{x})$$

$$= \frac{1}{V}\int_V d^3x\, U_1(\vec{x}) \exp[i(\vec{k}-\vec{l})\cdot\vec{x}] = \frac{1}{V}\tilde{U}_1(\vec{k}-\vec{l}) \qquad (\Gamma.13)$$

Το μέγεθος $\tilde{U}_1(\vec{q}=\vec{k}-\vec{l})$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier

$$\tilde{U}_1(\vec{q}) \equiv \int_V d^3x\, U_1(\vec{x}) \exp(i\vec{q}\cdot\vec{x}) \qquad (\Gamma.14)$$

Επομένως στη βάση (Γ.2) ο τελεστής δυναμικής ενέργειας γράφεται

$$U_1(\vec{x}) = \frac{1}{V}\sum_{l,k} \tilde{U}_1(\vec{k}-\vec{l})\, b^+_l\, b_k = \frac{1}{V}\sum_{k,q} \tilde{U}_1(\vec{q})\, b^+_{k-q}\, b_k$$

$$\equiv \frac{1}{V}\sum_{k,q} \left(\quad \tilde{U}_1(q) \right) \qquad (\Gamma.15)$$

όπου $\vec{q} \equiv \vec{k}-\vec{l}$. Στη διαγραμματική αναπαράσταση (Γ.15) το ηλεκτρόνιο *σκεδάζεται* από την αρχική κατάσταση $|\vec{k}>$ στην τελική $|\vec{k}-\vec{q}>$ λόγω του εξωτερικού δυναμικού που δέχεται την περίσσεια ορμή $\hbar\vec{q}$. Ο τελεστής b_k καταστρέφει την αρχική κατάσταση $|\vec{k}>$, ενώ ο b^+_{k-q} δημιουργεί την τελική $|\vec{k}-\vec{q}>$.

Ο Χαμιλτόνιος τελεστής **H** είναι το άθροισμα των εξ. (Γ.9, 15):

$$H = K + U_1 = \sum_k \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} b^+_k\, b_k + \frac{1}{V}\sum_{k,q} \tilde{U}_q\, b^+_{k-q}\, b_k \qquad (\Gamma.16)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΗ. Να δειχθεί ότι ισχύει η εναλλακτική διατύπωση για τον τελεστή **H**

$$\mathbf{H} = \int_V d^3x \ \psi^+(\vec{x})\, K_x\, \psi(\vec{x}) + \int_V d^3x \ \psi^+(\vec{x})\, U_1(\vec{x})\, \psi(\vec{x})$$

όπου $K_x = -(h^2/2m)\,\vec{\nabla}^2_x$

Ο τελεστής

$$\mathbf{N} = \int_V d^3x \ \psi^+(\vec{x})\, \psi(\vec{x}) \qquad (\Gamma.17)$$

λέγεται *αριθμοτελεστής* και εκφράζεται μέσω του πεδιακού τελεστή (Γ.11) ως

$$\mathbf{N} = \sum_{k,l} \int_V d^3x \ b^+_k \langle \vec{k} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \vec{l} \rangle b_l = \sum_k b^+_k b_k \qquad (\Gamma.18)$$

Ο φορμαλισμός που αναπτύξαμε μέχρι τώρα είναι εκ κατασκευής μονοσωματιδιακός. Αν έχουμε π.χ. ένα σωματίδιο στην κατάσταση $|\vec{k}\rangle$ δεν μπορούμε να δημιουργήσουμε ένα δεύτερο, γιατί ισχύει για κάθε $|\vec{l}\rangle$

$$b^+_l |\vec{k}\rangle = |\vec{l}\rangle \langle 0 | \vec{k}\rangle = 0$$

2. ΤΑΥΤΟΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Οι προηγούμενες έννοιες αποκτούν τη μέγιστη χρησιμότητά τους σε ανοικτά συστήματα αλληλεπιδρώντων ταυτοτικών σωματιδίων, όπου η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού για απλό κβαντικό ρευστό είναι [βλέπε § 8.Α.1]

$$\Xi(T,V,\mu) = \mathrm{Tr} \exp[-\beta(\mathbf{H} - \mu\mathbf{N})] \qquad (\Gamma.19)$$

Σε ένα πραγματικό κβαντικό ρευστό υπάρχει μη αμελητέα αλληλεπίδραση (σκέδαση) των σωματιδίων μεταξύ τους και οι αριθμοί κατάληψης των μονοσωματιδιακών καταστάσεων γίνονται δυναμικές (: χρονοεξαρτώμενες) μεταβλητές. Επιπρόσθετα, η κβαντική στατιστική (BE ή FD) παίζει σημαντικότατο (όλο ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες και ενσωματώνεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπως θα δούμε αμέσως στις μεταθετικές (ή αντιμεταθετικές) ιδιότητες των τελεστών καταστροφής και δημιουργίας.

i. ΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ

Οι τελεστές αυτοί $\{\alpha^+_k , \alpha_l\}$ ορίζονται από τις σχέσεις

$$[\alpha_k , \alpha^+_l]_\pm = \delta_{kl} , \quad [\alpha_k , \alpha_l]_\pm = [\alpha^+_k , \alpha^+_l]_\pm = 0 \qquad (\Gamma.20)$$

όπου

$$[a, b]_+ \equiv a\,b + b\,a \qquad (\Gamma.21)$$

είναι ο αντιμεταθέτης (στατιστική FD) και

$$[a, b]_- \equiv [a, b] = a\,b - b\,a \qquad (\Gamma.22)$$

είναι ο μεταθέτης (στατιστική BE). Οι δείκτες k,l αναφέρονται στους κβαντικούς αριθμούς *ενός* σωματιδίου, δηλαδή ο καθένας περιγράφει το μονοσωματιδιακό φάσμα καταστάσεων του Σχ. 2.4.

Έστω

$$N_k \equiv \alpha^+_k \alpha_k \qquad (\Gamma.23)$$

ο αριθμοτελεστής που αφορά την κατάσταση $|k>$. Έχουμε, λόγω των σχέσεων (Γ.20) :

$$[N_k, \alpha_l]_- = [\alpha^+_k \alpha_k, \alpha_l]_- \equiv \alpha^+_k [\alpha_k, \alpha_l]_- + [\alpha^+_k , \alpha_l]_- \alpha_k = - \alpha_k \delta_{kl}$$

και

$$[N_k, \alpha_l]_- = [\alpha^+_k \alpha_k, \alpha_l]_- \equiv \alpha^+_k [\alpha_k, \alpha_l]_+ - [\alpha^+_k , \alpha_l]_+ \alpha_k = - \alpha_k \delta_{kl}$$

Άρα, *και για τα δύο είδη στατιστικής* θα έχουμε

$$[N_k, \alpha_l]_- = - \alpha_k \delta_{kl} \qquad (\Gamma.24)$$

Ο Ερμιτιανός συζυγής της (Γ.24) δίνει

$$[N_k, \alpha^+_l]_- = \alpha^+_k \delta_{kl} \qquad (\Gamma.25)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εισάγεται τώρα η *κατάσταση κενού* $|0\rangle$ έτσι ώστε να ισχύει

$$a_k|0\rangle = 0 \qquad (\Gamma.26)$$

για όλες τις επιτρεπτές τιμές k. Από τον ορισμό (Γ.26) προκύπτει

$$N_k|0\rangle = 0, \quad \forall\ k \qquad (\Gamma.27)$$

Συνεπώς η κατάσταση κενού είναι ιδιοκατάσταση όλων των αριθμοτελεστών N_k.

Έστω $|n_k\rangle$ οποιαδήποτε ιδιοκατάσταση του N_k. Εξ ορισμού ισχύει :

$$N_k|n_k\rangle = n_k|n_k\rangle \qquad (\Gamma.28)$$

όπου n_k είναι η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στην ιδιοκατάσταση $|n_k\rangle$. Από τη (Γ.25) προκύπτει για $l = k$

$$[N_k, a^+_k]_-|n_k\rangle = a^+_k|n_k\rangle$$

η οποία, λόγω της εξίσωσης ιδιοτιμών (Γ.28), οδηγεί στην

$$N_k(a^+_k|n_k\rangle) = (n_k + 1)(a^+_k|n_k\rangle) \qquad (\Gamma.29)$$

Με όμοιο τρόπο προκύπτει από τη (Γ.24) για $l = k$

$$N_k(a_k|n_k\rangle) = (n_k - 1)(a_k|n_k\rangle) \qquad (\Gamma.30)$$

Από τις εξ. (Γ.29,30) συμπεραίνουμε ότι οι καταστάσεις $a^+_k|n_k\rangle$ και $a_k|n_k\rangle$ είναι ιδιοκαταστάσεις του αριθμοτελεστή N_k με ιδιοτιμές (n_k+1) και (n_k-1), αντίστοιχα. Γι' αυτό μπορούμε να αρχίσουμε από την κατάσταση κενού $|0\rangle$ και με διαδοχική εφαρμογή του τελεστή δημιουργίας a^+_k να κατασκευάσουμε ανώτερης ιδιοτιμής ιδιοκαταστάσεις του N_k, μέχρι να φθάσουμε (αν φθάσουμε) σε κατάσταση μηδενικού μέτρου. Στην περίπτωση στατιστικής BE κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει ποτέ, όσες φορές κι αν εφαρμόσουμε τον a^+_k. [Υπενθυμίζεται εδώ η ανάλογη αντιμετώπιση του απλού αρμονικού ταλαντωτή στην κβαντική μηχανική].

Αντίθετα, στη στατιστική FD λόγω των αντιμεταθετικών σχέσεων (Γ.20) ισχύει

$$a^+_k a^+_k + a^+_k a^+_k = 0 \leftrightarrow a^+_k a^+_k = 0 \qquad (\Gamma.31)$$



Άρα η μόνη μη μηδενική ιδιοκατάσταση [εκτός της $|0\rangle : n_k = 0$] που προκύπτει από το κενό $|0\rangle$ με εφαρμογή του φερμιονικού τελεστή α^+_k είναι η $\alpha^+_k|0\rangle$ με ιδιοτιμή $n_k = 1$. Έτσι καταλήγουμε για τα φερμιόνια στην απαγορευτική αρχή Pauli, όπως διατυπώνεται στο δεύτερο σκέλος της εξ. (2.60). Στη στατιστική BE δεν ισχύει ο περιορισμός (Γ.31) οπότε υπάρχουν άπειρες ιδιοτιμές $n_k = 0,1,2,...$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Και για τις δύο περιπτώσεις στατιστικής οι εξ. (Γ.24,25) δίνουν

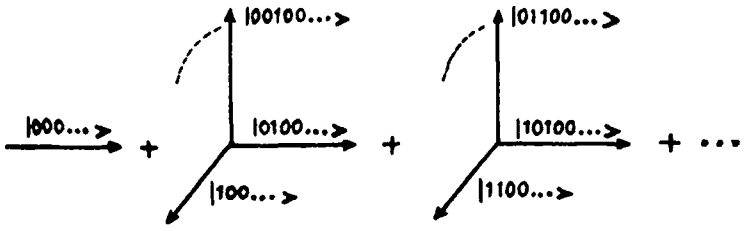
$$[N_k, \alpha_l]_- = [N_k, \alpha^+_l]_- = 0 \ , \quad l \neq k \tag{Γ.32}$$

Επομένως οι καταστάσεις $\alpha_l | n_k\rangle$ και $\alpha^+_l | n_k\rangle$ με $k \neq l$ είναι ιδιοκαταστάσεις του αριθμοτελεστή N_k και έχουν την *ίδια* ιδιοτιμή n_k.

Αν αμεληθεί το σπιν και επιλεγεί η βάση (Γ.1) με τον προσδιορισμό (Γ.2), κάθε ιδιοκατάσταση *ιδανικού* κβαντικού αερίου μπορεί να γραφεί

$$| n_1, n_2, ...\rangle = (\alpha^+_{k_1})^{n_1} (\alpha^+_{k_2})^{n_2} \ldots |0\rangle \tag{Γ.33}$$

όπου n_i είναι ο αριθμός κατάληψης της μονοσωματιδιακής κατάστασης ορμής $\hbar k_i$, $\forall$ i. Οι καταστάσεις (Γ.33) αποτελούν μια (μη κανονικοποιημένη) βάση στον χώρο Fock, που απεικονίζεται συμβολικά στο Σχ. Π.2



Σχήμα Π.2. Συμβολική αναπαράσταση της βάσης (Γ.33) στον χώρο Fock. Ο χώρος αυτός γενικεύει (για μεταβλητό N) τον χώρο Hilbert ενός συστήματος Σ_N (N = σταθ.) και έτσι περιγράφει διαδικασίες καταστροφής και δημιουργίας σωματιδίων.

Οποιαδήποτε κατάσταση $|\psi\rangle$ ακόμη και ενός *μη* ιδανικού ρευστού μπορεί να αναπτυχθεί στη *βάση αριθμών κατάληψης* (Γ.33) :



$$|\psi> = \sum_{n_1,n_2,\ldots} |n_1, n_2, \ldots> <n_1, n_2, \ldots|\psi> \qquad (\Gamma.34)$$

Ο συντελεστής $<n_1, n_2, \ldots|\psi>$ είναι το μιγαδικό πλάτος πιθανότητας να βρεθεί η συγκεκριμένη κατανομή $(n_1, n_2, \ldots)$ στην κατάσταση $|\psi>$.

ii. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Σε ένα πραγματικό κβαντικό ρευστό οι αλληλεπιδράσεις των συστατικών του δεν είναι αμελητέες. Γενικεύοντας τις μονοσωματιδιακές εκφράσεις (Γ. 16,18) γράφουμε για τους αντίστοιχους τελεστές, στην αναπαράσταση (Γ.2) *,

$$\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{U}_2 = \sum_{k} \epsilon_k a^+_k a_k + \sum_{k,k',l,l'} <ll'|U_2|kk'> a^+_l a^+_{l'} \cdot a_{k'} \cdot a_k \qquad (\Gamma.35)$$

$$\mathbf{N} = \sum_{k} a^+_k a_k \qquad (\Gamma.36)$$

και δεχόμαστε την ισχύ των εξ. (Γ.20). Το μέγεθος $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ είναι η ιδιοτιμή της κινητικής ενέργειας στην κατάσταση $|k>$, ενώ $U_2 = U_2(\vec{x} - \vec{y})$ είναι ένας τελεστής δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης υπεύθυνος για το δισωματιδιακό τύπο σκέδασης $k + k' \rightarrow l + l'$ μεταξύ των σωματιδίων του κβαντικού ρευστού. Βεβαίως μπορούμε να προσθέσουμε στη (Γ.35) και έναν όρο εξωτερικού δυναμικού όπως ο [(Γ.8): $b \rightarrow a$], αρκεί οι τελεστές να επαληθεύουν τις σχέσεις (Γ.20).

ΑΣΚΗΣΗ 1. Να αποδειχθεί ότι και για τις δύο στατιστικές (BE/FD) ιδανικού κβαντικού συστήματος ισχύουν : $1^{o})$ $[H, N]_- = 0$, $2^{o})$ $[n_k, n_l]_- = 0$ για $k \neq l$, όπου $n_i = a_i^+ a_i$.

Γενικεύουμε τώρα τις εξ. (Γ.11, 11΄) και εισάγουμε τον γνήσιο πεδιακό τελεστή $\psi(x)$ και τον Ερμιτιανό συζυγή του :

---

* Για αποσυμφόρηση τον συμβολισμού παραλείπονται τα βέλη των κυματανυσμάτων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\psi(\vec{x}) \equiv \sum_k <\vec{x} \mid k> \alpha_k\,, \quad \psi^+(\vec{x}) = \sum_k <k \mid \vec{x}> \alpha^+_k \tag{Γ.37}$$

μαζί με τις συνθήκες (Γ.20). Ο ολικός αριθμοτελεστής (Γ.36) εκφράζεται τότε και από την αντίστοιχη της (Γ.17) εναλλακτική μορφή

$$\mathbf{N} = \int_V d^3x \;\; \psi^+(\vec{x})\, \psi(\vec{x}) \tag{Γ.38}$$

[Η απόδειξη είναι ουσιαστικά η αντίστροφη της : εξ. (Γ.17) ⇒ εξ. (Γ.18)]. Από την αντίστοιχη της άσκησης στην §Παρτ. Γ.1 συνάγουμε την ισοδύναμη έκφραση για τον κινητικό όρο στη (Γ.35) :

$$\mathbf{K} = \int_V d^3x \;\; \psi^+(\vec{x})\, K_x\, \psi(\vec{x}) \tag{Γ.39}$$

ΑΣΚΗΣΗ 2. Να δειχθεί ότι ισχύει

$$U_2(\vec{x} - \vec{y}) = \int_V d^3x \int_V d^3y \;\; \psi^+(\vec{x})\, \psi^+(\vec{y})\; U_2(\vec{x} - \vec{y}) \;\; \psi(\vec{y})\, \psi(\vec{x}) \tag{Γ.40}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3. Να αποδειχθούν οι (αντι)μεταθετικές σχέσεις

$$[\psi^+(\vec{x}),\psi^+(\vec{y})]_\pm = \delta(\vec{x}-\vec{y})\,, \quad [\psi(\vec{x}),\psi(\vec{y})]_\pm = [\psi^+(\vec{x}),\psi^+(\vec{y})]_\pm = 0 \tag{Γ.41}$$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Ο Χαμιλτόνιος τελεστής γράφεται σε δύο *ισοδύναμες* μορφές :

• Εξ. (Γ.35), συναρτήσει των τελεστών δημιουργίας και καταστροφής ταυτοτικών σωματιδίων.

• Εξ. (Γ.39,40), συναρτήσει του κβαντισμένου [: (Γ.41)] πεδιακού τελεστή, οι κβαντικές διεγέρσεις του οποίου δρουν ως σωματίδια. Η ίδια ισοδυναμία ισχύει και για τον αριθμοτελεστή **N** [: εξ. (Γ.36,38)]. Για μια λεπτομερή απόδειξη αυτής της ισοδυναμίας βλέπε Huang (1987) : Παρτ. A.

Το στοιχείο του πίνακα αλληλεπίδρασης στην έκφραση (Γ.35) υπολογίζεται στην αναπαράσταση (Γ.2) ως εξής :

$$<l\,l'\,|U_2(\vec{x} - \vec{y})|k\,k'> = \int_V d^3x'\; d^3y'\; d^3x''\; d^3y''\; <l\,l'\,|\vec{x}''\,\vec{y}''> \cdot$$

$$\cdot <\vec{x}''\,\vec{y}''\,|U_2(\vec{x} - \vec{y})|\,\vec{x}'\,\vec{y}'> <\vec{x}'\,\vec{y}'\,|k\,k'> =$$



$$= \int d^3x'\, d^3y'\, \langle \lambda\, l'\, |\vec{x}'\, \vec{y}'\rangle\, U_2(\vec{x}' - \vec{y}')\, \langle \vec{x}'\, \vec{y}'\, |k\, k'\rangle$$

$$= \frac{1}{V^2} \int d^3x\, d^3y\, \exp[\, i(\vec{x}\cdot\vec{k} + \vec{y}\cdot\vec{k}' - \vec{x}\cdot\vec{l} - \vec{y}\cdot\vec{l}')]\, U_2(\vec{x} - \vec{y})$$

Εισάγουμε στην προηγούμενη έκφραση σχετικές, $\vec{r} = \vec{x} - \vec{y}$, και απόλυτες συντεταγμένες κέντρου μάζας, $\vec{R} = (\vec{x} + \vec{y})/2$, οπότε έχουμε

$$\langle \lambda\, l'\, |U_2|k\, k'\rangle = \frac{1}{V^2} \int_V d^3r\, \exp\{i\frac{\vec{r}}{2}\cdot[(\vec{k} - \vec{l}) - (\vec{k}' - \vec{l}')]\}\, U_2(\vec{r})\cdot$$

$$\cdot \int_V d^3R\, \exp\{i\,\vec{R}\cdot[(\vec{k} - \vec{l}) + (\vec{k}' - \vec{l}')]\}$$

$$= \frac{1}{V^2} \int_V d^3r\, \exp[\, i\,\vec{r}\cdot[(\vec{k} - \vec{l})]\, U_2(\vec{r})\, V\, \delta(\vec{k} + \vec{k}' - \vec{l} - \vec{l}')$$

$$= \frac{1}{V}\, \tilde{U}_2(\vec{q})\, \delta(\vec{q} + \vec{k}' - \vec{l}') \qquad (\Gamma.42)$$

Στον προηγούμενο υπολογισμό χρησιμοποιήθηκε η ιδιότητα $d^3x\, d^3y = d^3R\, d^3r$ [γιατί η Ιακωβιανή του μετασχηματισμού ισούται με τη μονάδα], και ο ορισμός $\vec{q} \equiv \vec{k}' - \vec{l}$. $\tilde{U}_2(\vec{q})$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier

$$\tilde{U}_2(\vec{q}) = \int_V d^3r\, U_2(\vec{r})\, \exp(i\,\vec{q}\cdot\vec{r}) \qquad (\Gamma.43)$$

στη σωματιδιακή σκέδαση



(Γ.43΄)

Η συνάρτηση Dirac $\delta(\vec{k} + \vec{k}' - \vec{l} - \vec{l}')$ εκφράζει τη *διατήρηση της ορμής* στη διαδικασία (Γ.43΄). Αντικατάσταση του στοιχείου πίνακα αλληλεπίδρασης, εξ. (Γ.42), στην έκφραση (Γ.35) δίνει τον Χαμιλτόνιο τελεστή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mathbf{H} = \sum_{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \alpha^{+}_{k} \alpha_{k} + \frac{1}{V} \sum_{k,k',q} \tilde{U}_2(\vec{q}) \alpha^{+}_{k-q} \alpha^{+}_{k'+q} \alpha_{k'} \alpha_{k} \qquad (\Gamma.44)$$

Οφείλουμε τέλος μια επεξήγηση του όρου "δεύτερη κβάντωση" [βλέπε π.χ. Τραχανά (1991)].

- Η "πρώτη κβάντωση" αναφέρεται στη μετάβαση :

κλασσική μηχανική υλικού σημείου $\Rightarrow$ κβαντική μηχανική σωματιδίου

Οι μεταθετές συνιστώσες (x_j, p_k) του κλασσικού υλικού σημείου αντικαθίστανται στη διαδικασία αυτή από τους μη μεταθετούς τελεστές $(\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_k)$ που επαληθεύουν τις γνωστές σχέσεις $[\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_k] = i\hbar\,\delta_{jk}$. Ο χώρος των φάσεων $\Gamma = \{(x_j, p_k)\}$ παραχωρεί τότε τη θέση του στον χώρο Hilbert $H = \{\psi(x_j)\}$.

- Η "δεύτερη κβάντωση" αναφέρεται στη μετάβαση :

κβαντική μηχανική σωματιδίου $\Rightarrow$ κβαντική θεωρία πεδίου

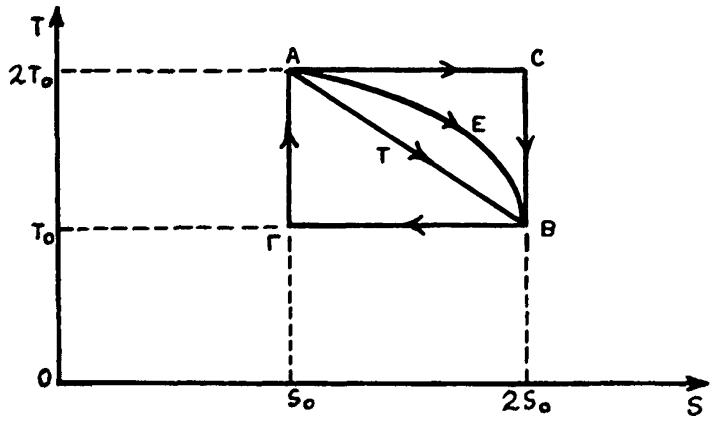
Η μιγαδική κυματοσυνάρτηση $\psi(x_j)$ αντικαθίσταται στη διαδικασία αυτή από τον πεδιακό τελεστή $\psi(x_j)$ που επαληθεύει τις (αντι)μεταθετικές σχέσεις (Γ.41) και περιγράφει ισοδύναμα μια γνήσια κβαντική θεωρία πολλών βαθμών ελευθερίας. Ο χώρος Hilbert [Σχ. Π.1] παραχωρεί τότε τη θέση του στον χώρο Fock [Σχ. Π.2].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ι-1. Σε μια διαδικασία γνήσιας μονοδιάστατης διάχυσης να δειχθεί ότι ισχύει $\langle x^2(t)\rangle = 2Dt$, όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης. Μπορεί να γίνει ο λογαριασμός κατ' ευθείαν από τη διαφορική εξίσωση χωρίς να χρησιμοποιηθεί η λύση της ;

Ι-2. Δίνονται οι αντιστρεπτές μηχανές ΑΣΒΓΑ, ΑΕΒΓΑ, ΑΤΒΓΑ του επομένου σχήματος



Να βρεθεί ο συντελεστής αποδόσεως για κάθε μηχανή.

[Ο δρόμος ΑΕΒΓΑ είναι περίμετρος τεταρτημορίου έλλειψης με ημιάξονες (ΓΒ) και (ΓΑ)].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

I-3. Με την έκρηξη του Βεζούβιου (το 79 μ.Χ.), ένας πυρακτωμένος ογκόλιθος Σ θερμοκρασίας T_o εκτοξεύτηκε από τα έγκατα της γης στο περιβάλλον. Υποθέστε ότι από τότε μέχρι σήμερα: η θερμοκρασία περιβάλλοντος T_π και ο όγκος V του Σ δεν άλλαξαν, η θερμοχωρητικότητα C_V = σταθερή, και ότι το σύνθετο σύστημα (ογκόλιθος+περιβάλλον) παρέμεινε απομονωμένο. Μετά απ' αυτές τις υποθέσεις ζητούνται τα εξής:

1ο) Να υπολογισθεί η μεταβολή εντροπίας, $\Delta S_{ol}\,(T_o, T_\pi, C_V)$, του συστήματος (ογκόλιθος + περιβάλλον) από τη στιγμή της έκρηξης μέχρι σήμερα.

2ο) Να αποδειχθεί ότι η μεταβολή ΔS_{ol} που βρήκατε πιο πάνω ικανοποιεί τον Β΄ θερμοδυναμικό νόμο.

< *Υπενθυμίζεται* : $x - 1 > \ln x$ όταν $x > 1$ >.

I-4. Η μακροκατάσταση ενός πραγματικού αερίου μεταβάλλεται *μη* αντιστρεπτά από το σημείο $(3P_o, T_o)$ στο $(P_o, 2T_o)$ του επιπέδου (P,T). Αν η καταστατική εξίσωση είναι $P\,[V + (a / T)] = R\,T$, όπου $a, R > 0$, να βρεθούν οι μεταβολές εντροπίας, ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας.

[Να θεωρηθεί σταθερή η θερμοχωρητικότητα C_P].

I-5. Ένα παραμαγνητικό υλικό έχει καταστατική εξίσωση $M = C \cdot (B/T)$, όπου M είναι η μαγνήτιση, B το μαγνητικό πεδίο, C μια σταθερά και T η απόλυτη θερμοκρασία. Το υλικό μαγνητίζεται αδιαβατικά και αντιστρεπτά.

1ο) Βρείτε μια σχέση μεταξύ M και B και μεταξύ M και T γι' αυτή τη διαδικασία.

2ο) Με βάση το 1ο) να επαληθεύσετε τον τύπο για την απόδοση μιας μηχανής Carnot που χρησιμοποιεί το παραμαγνητικό αυτό υλικό μεταξύ των ρεζερβουάρ θερμοκρασίας T_1 και T_2.

I-6. Να αποδειχθεί ότι στο απόλυτο μηδέν ο συντελεστής α_p θερμικής διαστολής μηδενίζεται.

I-7. 1ο) Να αποδειχθεί ότι για ένα θερμικό ρευστό PVT, γνώση της εσωτερικής ενέργειας E ως συνάρτηση των φυσιολογικών της μεταβλητών S,V

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οδηγεί σε πλήρη γνώση κάθε θερμοδυναμικής ιδιότητας του ρευστού. Δείξτε π.χ. πώς μπορεί κανείς να βρει την καταστατική εξίσωση $F(P,V,T) = 0$.

2ο) Για το ίδιο ρευστό να δειχθεί ότι γνώση της $E = E(T,V)$ *δεν* προσδιορίζει μονοσήμαντα όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του ρευστού (δεν προσδιορίζεται π.χ. η πίεση).

Ι-8. Η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι $E = c\, N(N/V)^a \exp(a\, S/ N\, k)$, όπου c, a είναι σταθερές και k είναι η σταθερά Boltzmann.

1ο) Να δειχθεί ότι ισχύει $PV = NkT$ για κάθε τιμή των c και a.

2ο) Να βρεθούν οι θερμοχωρητικότητες C_P και C_V.

Ι-9. Να αποδειχθεί ότι για μαγνητικό υλικό BMT ισχύει

$\chi_T - \chi_S = T\, \alpha_B^2 / C_B$.

< *Υπόδειξη.* Η αντίστοιχη σχέση ($V \leftrightarrow -M$, $P \leftrightarrow B$) για απλό ρευστό PVT είναι $k_T - k_S = T\, V\, \alpha_P^2 / C_P$ >.

Ι-10. Αν H είναι η ενθαλπία, να υπολογισθεί η παράγωγος $(\partial H/\partial V)|_T$ με τη μέθοδο της Ιακωβιανής ορίζουσας.

[*Αποτέλεσμα* : $(T\, \alpha_P - 1)\, k_T$].

Ι-11. Να δειχθεί ότι ισχύει $k_T > k_S > 0$.

< *Υπόδειξη.* Αποδείξτε πρώτα: $C_P / C_V = k_T / k_S$ >.

Ι-12. Με βάση το ενεργειακό κριτήριο ευστάθειας

$E(S + \Delta S, V + \Delta V) + E(S - \Delta S, V - \Delta V) > 2\, E(S,V,N)$

να αποδειχθούν οι ανισότητες $C_V > 0$ και $k_S > 0$.

Ι-13. Να εκφρασθούν οι σταθερές a, b της εξίσωσης Van der Vaals $(P + a/V^2) \cdot (V - b) = RT$ συναρτήσει των κρίσιμων δεδομένων T_c, V_c, P_c, όπου c είναι το κρίσιμο σημείο [που ορίζεται εδώ: $(\partial P/\partial V)|_{T_c} = (\partial^2 P/\partial V^2)|_{T_c} = 0$].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

I-14. Να υπολογισθεί ο λόγος $(PV/RT)_c$ στο κρίσιμο σημείο αερίου που επαληθεύει την *καταστατική εξίσωση Dieterici* $P(V-b) = RT \exp(-a/RTV)$ [*Αποτέλεσμα*: $(PV/RT)_c = 0.27$].

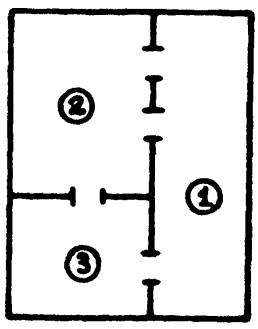
II-1. Ο πίνακας μεταπτώσεων ενός συστήματος είναι

$$(W_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

1ο) Να λυθεί η εξίσωση Master και να υπολογισθούν οι πιθανότητες $p_{1,2,3}(t)$ συναρτήσει των σταθερών $p_{1,2}(0)$. Ισχύει το θεώρημα ισοπιθανότητας;

2ο) Να υπολογισθεί η εντροπία $S(t) = -k \Sigma_r p_r \ln p_r$ και να αποδειχθεί ότι ικανοποιεί τον Β΄ θερμοδυναμικό νόμο στη διατύπωση Planck. Ισχύει ο τύπος Boltzmann για την εντροπία;

II-2. Ένα γυμνασμένο ποντίκι ζει στο διαμέρισμα του διπλανού σχήματος. Κάθε λεπτό χτυπάει ένα καμπανάκι. Μόλις το ποντίκι ακούσει το καμπανάκι, αλλάζει δωμάτιο. Όταν αλλάζει δωμάτιο περνάει με *ίση πιθανότητα* από οποιαδήποτε πόρτα του δωματίου που βρίσκεται.



Περίπου τι κλάσμα της (ταλαίπωρης!) ζωής του βρίσκεται σε κάθε δωμάτιο;

< *Υπόδειξη*. Θεωρείστε μια εξίσωση τύπου Master της οποίας ο 3×3 πίνακας μεταβάσεων $(W_{i\leftarrow j})$ μπορεί να μην είναι συμμετρικός. Υποθέστε : ζωή ποντικού >> 1 λεπτό! >.

II-3. Έστω $\{p_n(t),\ n = 1,2,\ldots \Omega\}$ η κατανομή πιθανότητας σε χρόνο t της τυχαίας καταστατικής μεταβλητής n ενός απομονωμένου συστήματος, όπως στο σχήμα.

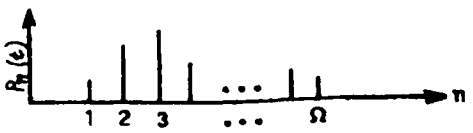
1ο) Να αποδειχθούν οι εκφράσεις

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial<n(t)>}{\partial t} = \sum_{k,n=1}^{\Omega} (k - n)W_{kn}\, p_n(t), \qquad \frac{\partial<n^2(t)>}{\partial t} = \sum_{k,n=1}^{\Omega} (k^2 - n^2)W_{kn}\, p_n(t)$$

όπου (W_{kn}) είναι ο σταθερός πίνακας μεταπτώσεων.

2ο) Να εφαρμοσθούν οι προηγούμενοι τύποι σε διαδικασία γνήσιας μονοδιάστατης στατιστικής διάχυσης.



II-4. Για έναν κλασσικό αρμονικό ταλαντωτή μάζας m και σταθεράς ελατηρίου k, γνωρίζουμε ότι έχει ενέργεια E, αλλά αγνοούμε τελείως τον αρχικό χρόνο εκκίνησης. Να βρεθεί η πυκνότητα πιθανότητας p(x), όπου p(x)dx είναι η πιθανότητα να βρεθεί η μάζα m σε διάστημα dx στη θέση x.

II-5. Ένα ιδανικό στερεό έχει N άτομα. Κάθε άτομο έχει σπιν 1/2. Αν η θερμοχωρητικότητα προσανατολισμού των ατόμων (για T_1 = σταθερά) έχει τη μορφή $C(T) = c_1[(2T/T_1) - 1]$ όταν $T_1/2 < T < T_1$, και $C(T) = 0$ διαφορετικά, να προσδιορισθεί η σταθερά c_1 ως συνάρτηση (μόνο) του N.

< *Υπόδειξη*. Χρησιμοποιείστε την έννοια της εντροπίας >.

II-6. Το μονοσωματιδιακό ενεργειακό φάσμα υπερσχετικιστικού ιδανικού αερίου σε μακροσκοπικό κύβο ακμής L με συνοριακές συνθήκες Dirichlet, είναι

$$\varepsilon(n_x,n_y,n_z) = c\,|\vec{p}_n|, \quad \vec{p}_n = \hbar\,\vec{k}_n = (h/2L)\,(n_x, n_y, n_z) \quad \text{για} \quad n_{x,y,z} = 1,2,3,\ldots$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό. Να βρεθεί ο λόγος θερμοχωρητικοτήτων C_P/C_V στη μικροκανονική κατανομή.

[*Αποτέλεσμα*: 4/3].

II-7. Έστω N >> 1 διακρίσιμοι αρμονικοί ταλαντωτές Planck κυκλικής συχνότητας ω και ολικής ενέργειας E >> ħω σε θερμοδυναμική ισορροπία. Το ενεργειακό φάσμα καθενός ταλαντωτή είναι $\{\varepsilon(\omega) = n\,\hbar\omega, \; n = 0,1,2,\ldots\}$. Να βρεθεί η θερμοκρασία του συστήματος T=T(E/N,ω). Πώς θα άλλαζε το αποτέλεσμα αν απαγορευόταν η τιμή n = 0 ;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

< *Υπόδειξη*. Μ ταυτοτικές μπίλιες μπορούν να μοιρασθούν σε Ν διακρίσιμα κουτιά με $[(M + N - 1)! / M! (N - 1)!]$ τρόπους, αν επιτρέπεται $n = 0$, ή με $[(M - 1)!/ (M - N)! \cdot (N - 1)!]$ τρόπους, αν απαγορεύεται η τιμή $n = 0$. Μπορείτε να αποδείξετε τις δύο προηγούμενες συνδυαστικές εκφράσεις ; >.

II-8. Ν ανεξάρτητοι πυρήνες, πλεγματικά διαταγμένοι, ισορροπούν θερμοδυναμικά (μεταξύ τους και με το πλέγμα) μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ υπό σταθερή ενέργεια $E < 0$. Ξαφνικά, αντιστρέφεται το πεδίο ($\vec{B} \rightarrow - \vec{B}$) σε χρόνο $t = 0$. Να βρεθεί η θερμοκρασία $T(E,N,B,\mu)$ των Ν πυρήνων όταν:

1ο) $t < 0$

2ο) $\tau_{\sigma\sigma} << t << \tau_{\sigma\pi}$

3ο) $\tau_{\sigma\pi} << t << \tau_{\sigma\sigma}$

Τα μεγέθη $\tau_{\sigma\sigma}$, $\tau_{\sigma\pi}$ είναι οι χρόνοι χαλάρωσης σπιν-σπιν και σπιν-πλέγμα αντίστοιχα. Κάθε πυρήνας έχει σπιν 1/2, μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ και ενέργεια $- \vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

II-9. Υποθέστε ότι το θερμικό περιβάλλον Π θερμοκρασίας Τ ενός συστήματος Σ είναι τέλειο κλασσικό αέριο. Εξηγείστε γιατί στη διαδικασία απόδειξης του τύπου του Boltzmann $p_r = e^{-\beta E_r}/ Z$ για το Σ αναπτύξαμε κατά Taylor τον λογάριθμο $\ln \Omega_\Pi (E_0 - E_r)$ και *όχι* το ίδιο το στατιστικό βάρος $\Omega_\Pi (E_0 - E_r)$.

II-10. Να υπολογισθεί η πυκνότητα καταστάσεων $g(E,V,N)$ τέλειου κλασσικού αερίου με αντιστροφή του μετασχηματισμού Laplace :

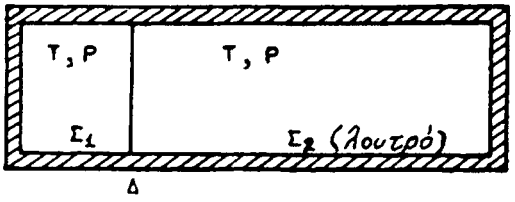
$$Z = \int_0^\infty dE\, g(E)\, e^{-\beta E}$$

όπου Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού και $\beta = 1/ kT$. Να συγκριθεί το αποτέλεσμα με τη γνωστή έκφραση για το στατιστικό βάρος $\Omega(E,V,N)$ αυτού του συστήματος.

< *Υπόδειξη*. Χρησιμοποιείστε το θεώρημα των ολοκληρωτικών υπολοίπων >.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

II-11. Ένα σύστημα Σ_1 βρίσκεται σε θερμική επαφή με λουτρό θερμότητας Σ_2 σταθερής θερμοκρασίας T και πίεσης P. Το Σ_1 εκτός από ενέργεια ανταλλάσσει και όγκο V με το λουτρό Σ_2, μέσω ενός διαφράγματος Δ (βλέπε σχήμα). Δηλαδή το Δ είναι διαθερμικό και μπορεί να κινείται δεξιά - αριστερά (χωρίς τριβή) υπό σταθερά T, P, αλλά δεν επιτρέπει ανταλλαγή σωματιδίων. Το σύνθετο σύστημα $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ είναι κλειστό, έχει ενέργεια E_o και όγκο V_o.



Ποιά είναι η πιθανότητα p(V,r) να βρεθεί το Σ_1 στη μικροκατάσταση r με ενέργεια $E_r(V)$ και όγκο V;

II-12. Ένα μικροσκοπικό σωμάτιο σκόνης (Σ) μάζας m, ισορροπεί θερμοδυναμικά μέσα στην ατμόσφαιρα (θερμοκρασίας T) υπό την επίδραση του πεδίου βαρύτητας της γης (σταθερής έντασης g). Το σκουπιδάκι αυτό μετατοπίζεται τυχαία και μόνον κατακόρυφα (καθίζηση), με τον ακόλουθο τρόπο: Κάθε δευτερόλεπτο εκτελεί ένα βήμα μήκους ενός χιλιοστού, είτε προς τα πάνω (με πιθανότητα p_π και αύξηση της ενεργείας του κατά $\varepsilon_o \equiv mg$ μονάδες), είτε προς τα κάτω (με πιθανότητα p_χ και ελάττωση της ενέργειας του κατά ε_o). Τη χρονική στιγμή $t = 0$ το Σ απέχει n_o χιλιοστά από το έδαφος.

1ο) Μετά από $N\ (\geq n_o)$ δευτερόλεπτα πόσα χιλιοστά κατά μέσον όρο, $\bar{x}_N(T) \geq 0$, θα απέχει το Σ από το έδαφος; Για ποιά θερμοκρασία T_o ισχύει $\bar{x}_N(T_o) = 0$;

2ο) Να βρεθεί η πιθανότητα $p_N(T)$ να φθάσει το Σ στο έδαφος σε $N = n_o + 1$ δευτερόλεπτα ακριβώς.

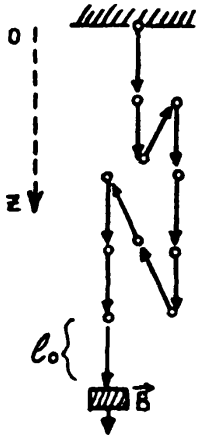
< *Υπόδειξη*. Αν n_χ (n_π) είναι τα βήματα προς τα κάτω (πάνω), τότε $n_\chi + n_\pi = N$ >.

II-13. Η μια άκρη μιας λαστιχένιας ταινίας είναι στερεωμένη σε οριζόντιο υποστήριγμα, ενώ η άλλη συγκρατεί ένα βάρος B. Υποθέτουμε ότι το λάστιχο είναι απλώς μια μοριακή αλυσίδα, που έχει N μόρια-κρίκους (μήκους l_o το καθένα), και ότι μπορεί να αναδιπλώνεται ελεύθερα με διάφορους τρόπους, ένας από τους οποίους (π.χ. για N=11) δείχνεται στο σχήμα. Αυτό σημαίνει ότι το κάθε μόριο μπορεί να προσανατολισθεί είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προς τον κατακόρυφο άξονα OZ, ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα μόρια. Το σύστημα ισορροπεί θερμοδυναμικά σε περιβάλλον θερμοκρασίας T.

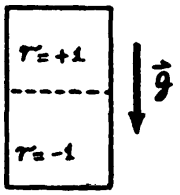
1ο) Να βρεθεί το μέσο μήκος $\bar{L}(T,B)$ του λάστιχου. Συμφωνεί το αποτέλεσμά σας με τον Γ΄ θερμοδυναμικό νόμο;



2ο) Να βρεθεί η πιθανότητα $p(T,B,L_0)$ να έχει το λάστιχο σε θερμοκρασία T μήκος ακριβώς $L_0 = n_0 l_0$, όπου n_0 είναι ακέραιος: $0 < n_0 < N$.

3ο) Να δειχθεί ότι η τιμή του L_0 που μεγιστοποιεί την πιθανότητα p (για σταθερά T,B) είναι η $\bar{L}(T,B)$. Να αμεληθεί η κινητική ενέργεια και το βάρος κάθε μορίου.

II-14. Η συμπεριφορά δύο διακρίσιμων ισοβαρών ατόμων μάζας m σε πεδίο βαρύτητας $\vec{g}$ μπορεί να περιγραφεί χονδρικά από το ενεργειακό φάσμα $E_{r_1 r_2} = (r_1 + r_2)\cdot A - K\delta_{r_1 r_2}$, όπου $r_{1,2} = \pm 1$ είναι οι κβαντικοί αριθμοί θέσης των ατόμων (βλέπε σχήμα). A ισούται με mg, $K > 0$ είναι η ενέργεια σχηματισμού μορίου και $\delta_{r_1 r_2}$ είναι το γνωστό δέλτα του Kronecker. Αν το πρώτο άτομο βρίσκεται στο κάτω διαμέρισμα έχει $r_1 = -1$, ενώ αν βρίσκεται στο πάνω έχει $r_1 = +1$. Ανάλογα ισχύουν για το δεύτερο άτομο. Το σύστημα ισορροπεί θερμοδυναμικά υπό θερμοκρασία T. Ζητούνται



1ο) Να σχολιασθεί ποιοτικά η στατιστική κατανομή των δύο ατόμων στα δύο διαμερίσματα για θερμοκρασία $T \in (0, \infty)$. Υποθέστε εδώ $K >> A$.

2ο) Να βρεθεί η μέση ενέργεια $\bar{E}$ των δύο ατόμων.

II-15. Ένα σύστημα αποτελείται από δύο διακρίσιμα σωματίδια. Το κάθε σωματίδιο μπορεί να βρεθεί σε οποιοδήποτε από n κουτιά. Η Χαμιλτόνια του συστήματος είναι $H(r_1,r_2) = -K\,\delta_{r_1 r_2}$, όπου $K > 0$, $r_{1,2} = 1,2,\ldots,n$, και $\delta_{r_1 r_2}$ είναι το γνωστό δέλτα του Kronecker. Το σύστημα ισορροπεί θερμοδυναμικά σε θερμοκρασία T.

1ο) Να υπολογισθεί η πιθανότητα εύρεσης των δύο σωματίων σε *ίδιο* κουτί. [*Απάντηση* : $[1 + (n-1)e^{-\beta K}]^{-1}$].



2ο) Το σύστημα απομονώνεται θερμικά και ο αριθμός των κουτιών αυξάνεται από n = 2 σε n = 6 χωρίς κατανάλωση έργου. Να βρεθεί η *νέα* θερμοκρασία του συστήματος.

II-16. Γνωρίζουμε από την κβαντομηχανική ότι το ενεργειακό φάσμα ιδιοτιμών ενός στερεού περιστροφέα είναι $\{\varepsilon_j = j(j+1)\hbar^2/2I\}$, όπου $j = 0,1,2,3,...$ με εκφυλισμό $g_j = 2j+1$. I είναι η ροπή αδράνειας του περιστροφέα.

1ο) Να δοθεί η γενική έκφραση της συνάρτησης επιμερισμού Z(T) και να δειχθεί ότι σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προσεγγισθεί από ένα ολοκλήρωμα.

2ο) Να υπολογισθεί η μέση ενέργεια $\bar{E}$ σε υψηλές θερμοκρασίες.

3ο) Να βρεθεί η Z(T) και η $\bar{E}$ (T) σε προσέγγιση πολύ χαμηλών θερμοκρασιών.

II-17. Ένας παραμαγνητικός κρύσταλλος που έχει N μόρια βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}_1$ και σε περιβάλλον θερμοκρασίας T. Κάθε μόριο έχει σπιν 1 και μαγνητική ροπή μ. Αν αυξήσουμε αντιστρεπτά το μέτρο του μαγνητικού πεδίου από B_1 σε B_2 ($> B_1$) διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία T, να βρεθούν :

1ο) Η μεταβολή $\Delta\bar{E}_{12} \equiv \bar{E}(B_2) - \bar{E}(B_1)$ στη μέση τιμή της εσωτερικής ενέργειας του κρυστάλλου. Το $\Delta\bar{E}_{12}$ περιμένετε να είναι θετικό ή αρνητικό;

2ο) Το ποσό θερμότητας Q_{12} που θα απορροφήσει ο κρύσταλλος από το περιβάλλον. Το Q_{12} νομίζετε ότι θα είναι θετικό ή αρνητικό;

3ο) Το μαγνητικό έργο W_{12} που θα αποδώσει ο κρύσταλλος στο περιβάλλον. Το W_{12} είναι θετικό ή αρνητικό;

II-18. Ένας μονατομικός κρύσταλλος έχει N άτομα και 3N χαρακτηριστικές συχνότητες ω_i, i=1,2,...,3N. Σε κάθε συχνότητα ω_i αντιστοιχεί μια ανεξάρτητη ιδιοταλάντωση του κρυστάλλου, με ενέργεια $\varepsilon_i = \hbar\omega_i(n_i+1/2)$, $n_i = 0,1,2,...$ Η θερμοκρασία του κρυστάλλου είναι T.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1ο) Έχει νόημα η έννοια "θερμοχωρητικότητα ιδιοταλάντωσης" $C_i(\omega_i,T)$; Αν έχει νόημα το $C_i(\omega_i,T)$, υπολογίστε το για κάθε (ω_i,T). Συμφωνεί το αποτέλεσμά σας με τον κλασσικό νόμο των Dulong-Petit;

2ο) Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($kT<<\hbar\omega_i$, για κάθε ω_i) να αποδειχθεί ότι η ολική θερμοχωρητικότητα του κρυστάλου $C_{ολ}(T)$ είναι ανάλογη του $T^δ$, όπου $δ=1,2,3,...$ είναι ο αριθμός διαστάσεων του κρυστάλλου. Υποθέστε ότι ο όγκος του κρυστάλλου είναι σταθερός.

II-19. Ένα σύστημα θερμοκρασίας T έχει ενεργειακό φάσμα {$\varepsilon_1=0$ εκφυλισμού 1, $\varepsilon_2 = 2\gamma > 0$ εκφυλισμού 2, $\varepsilon_3 = 4\gamma$ εκφυλισμού 1}. Ζητούνται,

1ο) Να δειχθεί ότι το σύστημα αποτελείται από δύο ανεξάρτητα και διακρίσιμα υποσυστήματα ίδιας δομής.

2ο) Η σχετική ενεργειακή διακύμανση $\sqrt{<(E - \bar{E})^2>} / \bar{E}$. Μπορεί η κλασσική θερμοδυναμική να περιγράψει το σύστημα;

3ο) Η θερμοχωρητικότητα $C(x \equiv \gamma/ kT)$.

4ο) Να δοθεί μια πρόχειρη γραφική παράσταση της C(x) και να δικαιολογηθεί η μορφή της με φυσική σκέψη.

II-20. Ένα κυβικό κουτί ακμής L περιέχει τέλειο αέριο στη μακροκατάσταση (T,V,N). Τα μόρια είναι ταυτοτικά υλικά σημεία μάζας m το καθένα. Ζητούνται:

1ο) Να υπολογισθεί η διασπορά στην πίεση του αερίου: $(\Delta P)^2 \equiv <P^2> - <P>^2$, ως συνάρτηση του όγκου V και της διασποράς ενέργειας $(\Delta E)^2$.

2ο) Για το αέριο αυτό να αποδειχθεί η σχέση

$$(\Delta P)^2 = (2kT^2/ 3V)\, \partial_T \bar{P}|_V$$

3ο) Να αποδειχθεί ότι η σχετική διακύμανση στην πίεση του αερίου $\gamma_P \equiv (\Delta P)/ \bar{P}$ είναι πάντοτε (;) αμελητέα για μακροσκοπικό N.

4ο) Να υπολογισθεί το κλασσικό όριο του λόγου γ_P.

II-21. Θεωρείστε το μοντέλο του προβλήματος II-14. Τροποποιείστε τη Χαμιλτόνια ως εξής: $H \equiv A(r_1 + r_2) - K\delta_{r_1 r_2} \rightarrow H' \equiv A_1 r_1 + A_2 r_2 - K\delta_{r_1 r_2}$. Να αποδειχθούν οι σχέσεις



1ο) $Z'(\beta,A_1,A_2) = 2\{e^{\beta K}\cosh[\beta(A_1+A_2)] + \cosh[\beta(A_1-A_2)]\}$

2ο) $\langle r_1\rangle = \langle r_2\rangle = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial A_1}\right)_{A_2}\Big|_{A_1=A_2=A} = -\frac{e^{\beta K}\sinh(2\beta A)}{e^{\beta K}\cosh(2\beta A)+1}$

3ο) $\langle r_1 r_2\rangle = \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{Z'}\frac{\partial^2 Z'}{\partial A_1 \partial A_2}\Big|_{A_1=A_2=A} = \frac{e^{\beta K}\cosh(2\beta A)-1}{e^{\beta K}\cosh(2\beta A)+1}$

4ο) Να υπολογισθεί η συνδεμένη συνάρτηση συσχετισμού
$G_c^{(2)}(1,2) \equiv \langle r_1 r_2\rangle - \langle r_1\rangle\langle r_2\rangle$
και να δοθεί μια πρόχειρη γραφική παράσταση ως προς T.

II-22. Ένα σιδηρομαγνητικό κρυσταλλικό υλικό βρίσκεται σε *μη* ομογενές μαγνητικό πεδίο $\{B_i\}$ όπου i=1,2,...N είναι η πλεγματική θέση. Επομένως η Χαμιλτόνια είναι

$$H = H_0 - \mu \sum_{k=1}^{N} B_k s_k$$

όπου s_k είναι το σπιν στη θέση k, μ είναι η γνωστή γυρομαγνητική σταθερά και H_0 είναι η Χαμιλτόνια σε μηδενικό πεδίο. Να αποδειχθούν οι σχέσεις

1ο) $G^{(2)}(i,j) \equiv \langle s_i s_j\rangle = \frac{1}{(\beta\mu)^2}\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial B_i \partial B_j}$

2ο) $G_c^{(2)}(i,j) \equiv \langle s_i s_j\rangle - \langle s_i\rangle\langle s_j\rangle = \frac{1}{(\beta\mu)^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B_i \partial B_j}$

3ο) $\frac{\partial M}{\partial B_j} = \beta\mu^2 \sum_i G_c^{(2)}(i,j)$

όπου $M \equiv \mu \sum_i \langle s_i\rangle$ είναι η ολική μαγνητική ροπή του κρυστάλλου και Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού.

4ο) $\chi \equiv \partial_B M = \beta\mu^2 \sum_i \sum_j G_c^{(2)}(i,j)$

όπου το μέγεθος χ είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα σε ομογενές πεδίο B. Η χ είναι θετική ή αρνητική, (ή πότε θετική και πότε αρνητική) ;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

II-23. Σωματίδιο κινείται σε μακροσκοπική μονοδιάστατη περιοχή μήκους L σε θερμοκρασία T.

1ο) Να δειχθεί ότι ισχύει $\varrho_1(x,x';\beta) = \Sigma_n \exp[-\beta\varepsilon_n]\, \psi_n(x)\, \psi_n^*(x)$, όπου $\psi_n(x) = \langle x \mid n \rangle$ είναι ιδιοσυνάρτηση ενέργειας ε_n: $\{\mathbf{H} \mid n\rangle = E_n \mid n\rangle,\ \langle n \mid l\rangle = \delta_{nl}\}$.

2ο) Με βάση το 1ο) να δειχθεί ότι $\varrho_1(x,x';\beta) = \dfrac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \exp[-\dfrac{m(x-x')^2}{2\hbar^2\beta}]$.

< *Υπόδειξη.* Χρησιμοποιείστε περιοδικές συνοριακές συνθήκες και συνεχές φάσμα >.

II-24. N διακρίσιμα σωματίδια κινούνται με αμελητέα αλληλεπίδραση σε δοχείο όγκου V ($\to \infty$) υπό θερμοκρασία T.

1ο) Να δειχθεί ότι ισχύει

$$\varrho(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N;\vec{r}_1\,',\vec{r}_2\,',\ldots,\vec{r}_N\,';\beta)$$

$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\sum_{k=1}^{N}(\vec{r}_k - \vec{r}_k\,')^2\right]$$

2ο) Με βάση το 1ο) να δειχθεί ότι $e^{-\beta F} = V^N (2\pi mkT/h^2)^{3N/2}$, όπου F είναι η ελεύθερη ενέργεια των N διακρίσιμων σωματιδίων.

II-25. Ένα κβαντικό σύστημα με Χαμιλτόνιο τελεστή $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$, όπου $[\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1] \neq 0$, βρίσκεται σε θερμοκρασία T. Στη λεγόμενη *θερμοκρασιακή εικόνα αλληλεπίδρασης* ορίζουμε τους τελεστές

$$\tilde{\varrho}(\beta) \equiv \exp(\beta\mathbf{H}_0)\, \varrho(\beta)\,, \quad \mathbf{H}_I(\beta) \equiv \exp(\beta\mathbf{H}_0)\, \mathbf{H}_1 \exp(-\beta\mathbf{H}_0)$$

όπου $\varrho(\beta) = \exp(-\beta\mathbf{H}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \dfrac{(-\beta\mathbf{H})^n}{n!}$ είναι ο γνωστός στατιστικός τελεστής (6.113).

1ο) Να δειχθεί ότι ισχύει

$$\partial_\beta \tilde{\varrho}(\beta) = -\mathbf{H}_I(\beta)\, \tilde{\varrho}(\beta) \neq -\tilde{\varrho}(\beta)\, \mathbf{H}_I(\beta)$$

2ο) Να δειχθεί ότι η προηγούμενη τελεστική διαφορική εξίσωση με την "αρχική" συνθήκη $\tilde{\varrho}(0) = \mathbf{1}$ ισοδυναμεί με την τελεστική ολοκληρωτική εξίσωση

$$\tilde{\varrho}(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta d\tau\, \mathbf{H}_I(\tau)\, \tilde{\varrho}(\tau)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

< *Υπόδειξη*. Για το συνηθισμένο στατιστικό τελεστή $\varrho(\beta)=\exp\{-\beta\mathbf{H}\}$ (*θερμοκρασιακή εικόνα Schrödinger*) ισχύει η διαφορική εξίσωση Bloch (6.115). Η παραγώγιση γινομένου τελεστών ακολουθεί τον κανόνα $\partial_\lambda [\mathbf{A}(\lambda)\, \mathbf{B}(\lambda)] = (\partial_\lambda \mathbf{A})\, \mathbf{B} + \mathbf{A}(\partial_\lambda \mathbf{B})$ >.

II-26. Θεωρείστε ότι ισχύουν η εκφώνηση και τα ζητούμενα του προβλήματος II-25. Ζητούνται:

1ο) Να λυθεί η τελεστική ολοκληρωτική εξίσωση

$$\tilde{\varrho}(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta d\tau\, \mathbf{H}_I(\tau)\, \tilde{\varrho}(\tau)$$

με τον γνωστό επαναληπτικό τρόπο και έτσι να δειχθεί ότι ισχύει το διαταρακτικό τελεστικό ανάπτυγμα

$$\tilde{\varrho}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \ldots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n\, \mathbf{H}_I(\tau_1)\, \mathbf{H}_I(\tau_2) \ldots \mathbf{H}_I(\tau_n)$$

Προσέξτε ότι ισχύει η "χρονολογική" διάταξη $\beta \geq \tau_1 \geq \tau_2 \geq \ldots \geq \tau_n \geq 0$.

< *Υπόδειξη*. Χρησιμοποιείστε την *αναδρομική* σχέση

$$\tilde{\varrho}^{(n)}(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta d\tau\, \mathbf{H}_I(\tau)\, \tilde{\varrho}^{(n-1)}(\tau) \quad \text{για } n = 1, 2, 3, \ldots$$

όπου σε μηδενική τάξη ισχύει $\tilde{\varrho}^{(0)} = \mathbf{1}$ και προφανώς : $\tilde{\varrho}(\beta) = \lim \tilde{\varrho}^{(n)}(\beta)$ όταν $n \to \infty$, *αν* συγκλίνει η σειρά >.

2ο) Να δειχθεί ότι $[\mathbf{H}_I(\tau_j), \mathbf{H}_I(\tau_k)] \neq 0$ για $j \neq k$.

3ο) Να δειχθεί (επαγωγικά) ότι ισχύει

$$\tilde{\varrho}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \ldots \int_0^\beta d\tau_n\, \mathbf{T}\, \{\mathbf{H}_I(\tau_1)\, \mathbf{H}_I(\tau_2) \ldots \mathbf{H}_I(\tau_n)\}$$

$$\equiv \mathbf{T} \exp\left[- \int_0^\beta d\tau\, \mathbf{H}_I(\tau) \right]$$

όπου **T** είναι ένας "χρονολογικός" τελεστής που διατάσσει τα γινόμενα $\{\mathbf{H}_I(\tau_1) \ldots \mathbf{H}_I(\tau_n)\}$ κατά φθίνουσα "χρονολογική" πρόοδο από αριστερά προς τα δεξιά. Για παράδειγμα έχουμε $\mathbf{T}\, \{\mathbf{H}_I(\tau_1)\, \mathbf{H}_I(\tau_2)\} = \mathbf{H}_I(\tau_1)\, \mathbf{H}_I(\tau_2)\, \Theta(\tau_1 - \tau_2) +$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$\mathbf{H}_I(\tau_2)\,\mathbf{H}_I(\tau_1)\,\Theta(\tau_2-\tau_1)$, όπου $\Theta(x)$ είναι η γνωστή βηματική συνάρτηση: $\Theta(x) = 0$ όταν $x < 0$, $=1$ όταν $x > 0$.

II-27. Θεωρείστε ότι ισχύουν οι εκφωνήσεις και τα ζητούμενα των προβλημάτων II-25,26. Αν $F(\lambda) = -kT \ln\{\mathrm{Tr} \exp[-\beta \mathbf{H}(\lambda)]\}$ είναι η στατιστική ελεύθερη ενέργεια (6.19 ή 6.19΄) όταν $\mathbf{H}(\lambda) = \mathbf{H}_o + \lambda \mathbf{H}_1$ με $[\mathbf{H}_o, \mathbf{H}_1] \neq 0$, να δειχθούν οι σχέσεις

1ο) $$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\mathrm{Tr}\,(\mathbf{H}_1 \exp[-\beta \mathbf{H}(\lambda)])}{\mathrm{Tr} \exp[-\beta \mathbf{H}(\lambda)]} \equiv \langle H_1 \rangle_\lambda$$

2ο) $$\partial^2_\lambda F(\lambda) = -\beta \langle (H_1 - \langle H_1 \rangle_\lambda)^2 \leq 0$$

3ο) $F(1) \leq F(0) + \langle H_1 \rangle_0$: Ανισότητα Bogoliubov.

II-28. Έστω σωματίδιο μάζας m κινούμενο μονοδιάστατα σε δυναμικό $V(x) = ax^4$, $a > 0$, υπό (υψηλή) θερμοκρασία T. Ζητούνται,

1ο) Η ελεύθερη ενέργεια $F(T)$ στην κλασσική προσέγγιση.

2ο) Η βέλτιστη προσέγγιση της $F(T)$ στο κλασσικό όριο με βάση το μεταβλητικό θεώρημα (ανισότητα) Bogoliubov. Ως επιλύσιμο δυναμικό να θεωρηθεί το

$$V_o(x; L) = \begin{cases} 0, & |x| < L/2 \\ \infty, & |x| \geq L/2 \end{cases}$$

όπου L είναι η μεταβλητική παράμετρος. Στο τέλος του υπολογισμού να γίνει επαλήθευση της ανισότητας Bogoliubov.

3ο) Το ίδιο όπως στο 2ο), αλλά για επιλύσιμο δυναμικό $V_o(x; \omega) = (1/2)m\omega^2 x^2$ με παράμετρο μεταβολής την κυκλική συχνότητα $\omega > 0$.

4ο) Να δειχθεί ότι για το δυναμικό στο 1ο) η βέλτιστη προσέγγιση τετραγωνικού δυναμικού (3ο) είναι καλύτερη από τη βέλτιστη προσέγγιση άπειρου πηγαδιού (2ο) με την έννοια ότι η στατιστική ελεύθερη ενέργεια είναι μικρότερη στην πρώτη περίπτωση παρά στη δεύτερη.

II-29. Η Χαμιλτόνια ενός N-ατομικού κρυσταλλικού δακτυλίου μακροσκοπικών διαστάσεων είναι


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$H = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N} p_n^2 + U(\xi_1,\xi_2,...,\xi_N), \quad U(\xi_1,\xi_2,...,\xi_N) \equiv \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{n=1}^{N} (\xi_{n+1} - \xi_n)^2$$

όπου ξ_n είναι η μετατόπιση του $n^{ου στού}$ ατόμου από τη θέση ισορροπίας του και p_n είναι η ορμή του. Θεωρούμε κατά προσέγγιση $\xi_n, p_n \in (-\infty, +\infty)$. Ο κρύσταλλος έχει θερμοκρασία T αρκετά υψηλή ώστε να ισχύει η κλασσική στατιστική μηχανική [πάντως T < σημείο τήξεως!].

1ο) Αν προσεγγίσουμε την "πολύπλοκη" αλληλεπίδραση U με ένα (μέσο) εξωτερικό αρμονικό δυναμικό

$$U_o = \frac{1}{2} m \omega_o^2 \sum_{n=1}^{N} \xi_n^2$$

να βρεθεί εκείνη η συχνότητα ω_o που δίνει την καλύτερη προσέγγιση στην ελεύθερη ενέργεια του αρχικού προβλήματος.

2ο) Να αποδειχθεί ότι η βέλτιστη τιμή ω_o είναι η τετραγωνική ρίζα μέσου τετραγώνου των N ιδιοτιμών ω_k του "πολύπλοκου" προβλήματος.

< *Υπενθυμίζονται*: Ανισότητα Bogoliubov, θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας >.

II-30. Θεωρείστε ένα διατομικό μόριο όπως το CO. Αν η θερμική διέγερση των περιστροφικών και ταλαντωτικών βαθμών ελευθερίας δεν είναι υπερβολική, μπορούμε να προσεγγίσουμε τη Χαμιλτόνια του μορίου με την έκφραση $H = H_{μετ} + H_{περ} + H_{ταλ}$ αμελώντας την επίδραση φυγοκεντρικών δυνάμεων στην ταλάντωση καθώς και την επίδραση ταλαντωτικών παραμορφώσεων στη ροπή αδρανείας I. Η ενέργεια περιστροφής είναι $H_{περ} = \hbar^2 j(j+1)/ 2I$, όπου j: ο κβαντικός αριθμός περιστροφής. Ο εκφυλισμός για δοσμένο j είναι (2j+1). Η ενέργεια $H_{ταλ}$ έχει τη γνωστή μορφή αρμονικού ταλαντωτή με συχνότητα ω_o, ενώ η $H_{μετ}$ μπορεί να αντιμετωπισθεί κλασσικά.

1ο) Να δοθεί μια έκφραση υπολογισμού της θερμοχωρητικότητας C_V.

2ο) Να συζητηθεί η C_V στις τρεις θερμοκρασιακές ζώνες

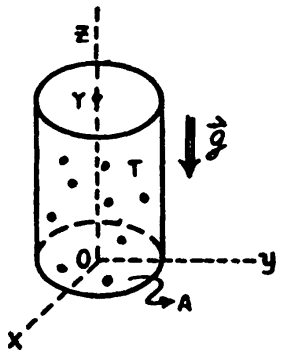
- $T << \hbar^2/2Ik \equiv \theta_{περ} << \hbar\omega_o/ k \equiv \theta_{ταλ}$
- $\theta_{περ} << T << \theta_{ταλ}$
- $\theta_{περ} << \theta_{ταλ} << T$

< *Υπόδειξη*. Αθροιστικός τύπος Euler:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} dx\, f(x) + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) + \ldots >.$$

II-31. Ένα κυλινδρικό δοχείο (ύψος Y, βάση A) περιέχει τέλειο ημικλασσικό αέριο σε θερμοκρασία T. Το σύστημα βρίσκεται σε ομογενές πεδίο βαρύτητας $\vec{g} = -\hat{z}\, g$. Το αέριο έχει N μόρια. Κάθε μόριο έχει μάζα m. Ζητούνται:



1ο) Η πίεση στην *παράπλευρη* επιφάνεια
$P_\pi \equiv - \partial_V F |_{T,Y}$

2ο) Η πίεση στο *πάνω* καπάκι $P_{AN\Omega} \equiv - \partial_V F |_{T,A}$

3ο) Η πίεση στο *κάτω* καπάκι και να αποδειχθεί ο γνωστός βαρομετρικός τύπος $P(Y) = P(0)\, e^{-\beta m g Y}$. Εξαρτώνται τα αποτελέσματα από τη διακρισιμότητα των μορίων;

II-32. Ένα κλειστό δοχείο σε σχήμα ορθού κυλίνδρου — ακτίνας βάσεως R και ύψους Y — περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ω γύρω από τον άξονα Oz του σχήματος της Ασκ. II-31. Το δοχείο περιέχει τέλειο κλασσικό αέριο στη μακροκατάσταση (T,R,Y,N,ω). Το αέριο ισορροπεί θερμοδυναμικά ως προς ένα σύστημα αξόνων στερεωμένο στα τοιχώματα του δοχείου. Λόγω της περιστροφής του αερίου κάθε μόριο (μάζας m) αποκτά στο στερεωμένο σύστημα, εκτός από τη γνωστή κινητική ενέργεια, και μια *φυγόκεντρη* δυναμική ενέργεια $E_\varphi(r)$, με συνοριακή συνθήκη $E_\varphi(0) = 0$. Αμελείστε φαινόμενα βαρύτητας.

1ο) Να βρεθεί η συνάρτηση επιμερισμού $Z_1(T,R,Y,\omega)$ για *ένα* μόριο.

2ο) Να βρεθεί η πίεση στο καπάκι (κ) του δοχείου,

$$P_\kappa \equiv - (\partial F_{o\lambda}/\partial V)_{T,R,\omega}$$

και να αποδειχθεί ότι ισχύει $P_\kappa V = NkT$. Εξαρτάται η P_κ από το ω;

3ο) Να βρεθεί η πίεση στην παράπλευρη επιφάνεια (π) του δοχείου

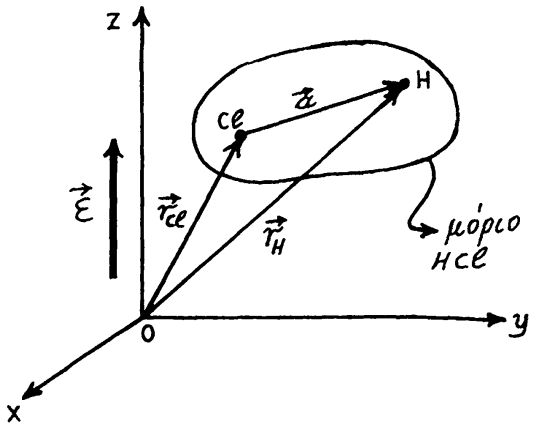
$$P_\pi \equiv - (\partial F_{o\lambda}/\partial V)_{T,Y,\omega}$$

4ο) Να αποδειχθεί η σχέση $P_\kappa \leq P_\pi$ και να εξηγηθεί από φυσικής πλευράς.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

< *Υπενθυμίζονται* : 1°) - $\partial E_\varphi(r)/\partial r = m\omega^2 r$, όπου r είναι η απόσταση του μορίου από τον άξονα περιστροφής και 2°) $\ln x \le x - 1$, $x \ln x \ge x - 1$ για $x > 0$ >.

ΙΙ-33. Ένα μόριο υδροχλωρίου (HCl) κινείται σε ομογενές πεδίο $\vec{E} = \hat{z}\, E$. Το διατομικό αυτό μόριο έχει μόνιμη ηλεκτρική ροπή $\vec{p}_\varepsilon = q_o \vec{\alpha}$, όπου q_o είναι το φορτίο του πρωτονίου, και $\vec{\alpha} = \vec{r}_H - \vec{r}_{Cl}$ είναι η ανυσματική απόσταση των δύο ατόμων με $|\vec{\alpha}| =$ σταθ. Βλέπε σχήμα. Σύμφωνα με την κλασσική φυσική η ολική ενέργεια του μορίου είναι



$$E_{ολ} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{1}{2\mu\alpha^2}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) - q_o\, \alpha\, E\, \cos\theta$$

όπου (α,θ,φ) είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες του $\vec{\alpha}$. Οι στροφορμές που αντιστοιχούν στις γωνίες (θ,φ) είναι (p_θ, p_φ). $\vec{P}$ είναι η ορμή της ολικής μάζας $M \equiv m_H + m_{Cl}$ του μορίου και $\mu \equiv m_H\, m_{Cl}/(m_H + m_{Cl})$ είναι η ανηγμένη μάζα.

1°) Ποιοί είναι οι μηχανικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου;

2°) Ποιοί είναι οι θερμοδυναμικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου;

3°) Μπορούμε να εφαρμόσουμε το γενικευμένο θεώρημα ισοκατανομής για τη γωνία θ;

4°) Να υπολογισθεί η μέση κινητική ένεργεια του μορίου σε θερμοκρασία T.

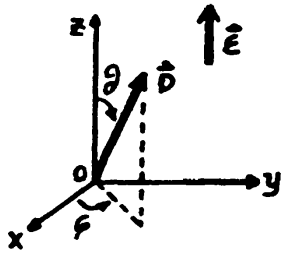
5°) Να υπολογισθεί η μέση δυναμική ένεργεια του μορίου σε θερμοκρασία T.

ΙΙ-34. Τέλειο ημικλασσικό αέριο αποτελείται από N μόρια σε θερμοκρασία T, όγκο V και βρίσκεται σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο $\vec{E} = E\,\hat{z}$. Κάθε μόριο έχει ηλεκτρική ροπή $\vec{D}$ και Χαμιλτόνια

$$H_1 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2\, I \sin^2\theta} - D\, E \cos\theta$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου m είναι η μάζα του μορίου. I είναι η (σταθερή) ροπή αδράνειας ως προς το κέντρο μάζας του (ορμής $\vec{P}$) και p_θ (p_φ) είναι η γενικευμένη ορμή που αντιστοιχεί στη γενικευμένη θέση θ (φ).



1ο) Να δειχθεί ότι η συνάρτηση επιμερισμού κάθε μορίου γράφεται

$$Z_1 = Z_{\mu\varepsilon\tau}\,(T,V)\,[2I(kT)^2/(\hbar^2 ED)]\,\sinh(ED/kT)$$

όπου $Z_{\mu\varepsilon\tau}$ είναι η συνάρτηση επιμερισμού για τους μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας.

2ο) Να αποδειχθεί ότι η μέση *πόλωση* ανά μονάδα όγκου κατά μήκος του πεδίου $\vec{E}$ είναι

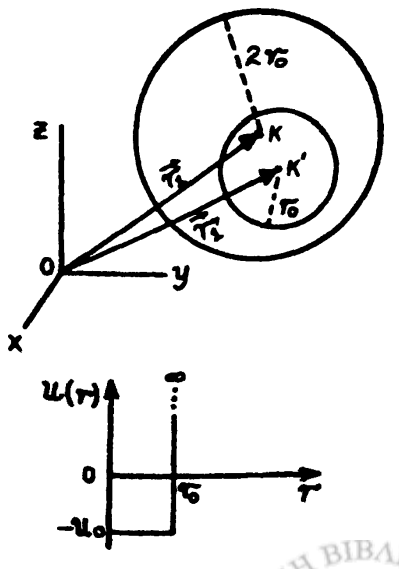
$$p \equiv \frac{N}{V} < D\cos\theta > = \frac{N}{V}\left[D\coth\left(\frac{ED}{kT}\right) - \frac{kT}{E}\right]$$

3ο) Να αναπτυχθεί η υπερβολική συνεφαπτομένη για ED << kT και να αποδειχθεί ότι η *διηλεκτρική σταθερά* του αερίου (που ορίζεται : ε E ≡ E +4πp) είναι

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi}{3}\,\frac{N}{V}\,\frac{D^2}{kT}$$

Ισχύει το γενικευμένο θεώρημα ισοκατανομής για τη μεταβλητή θ ;

II-35. N ταυτοτικά σωματίδια έχουν αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ τους και κινούνται θερμικά μέσα σε όγκο V υπό θερμοκρασία T. Κάθε σωμάτιο είναι σύνθετο. Αποτελείται από ένα αδιαπέραστο ομογενές σφαιρικό περίβλημα (κέντρου K, ακτίνας $2r_o$ και μάζας m) που *παγιδεύει* στο εσωτερικό του ένα ασυμπίεστο ομογενή σφαιρικό πυρήνα (κέντρου K΄, ακτίνας r_o και μάζας m΄). Βλέπε πάνω σχήμα. Έτσι *κάθε* σωμάτιο έχει κινητική ενέργεια $E_x^{(1)} = (p_1^2/2m) + (p_1')^2/2m'$ και δυναμική ενέργεια



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$E_\delta^{(1)} = u(r) = \begin{cases} -u_0 = \text{σταθερά} < 0\,, & r < r_0 \\ +\infty\,, & r \geq r_0 \end{cases}$$

όπου $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_1'|$. Βλέπε κάτω σχήμα. Η μακροκατάσταση (T,V,N) ικανοποιεί τη σχέση $kT\,(V/N)^{2/3} >> 2\pi\hbar^2/(m+m')$. Ζητούνται :

1ο) Η μεταφορική συνάρτηση επιμερισμού $Z_1^{\mu\varepsilon\tau}$ για ένα σωματίδιο.

2ο) Η εσωτερική συνάρτηση επιμερισμού Z_1^* για ένα σωματίδιο.

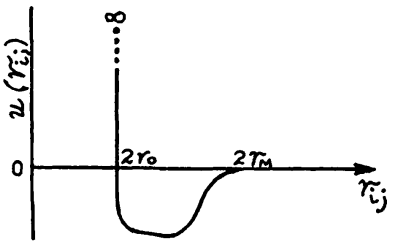
3ο) Η ολική συνάρτηση επιμερισμού Z_N για όλα τα σωματίδια.

4ο) Η μέση ολική ενέργεια $\bar{E}_N$. Ισχύει η εκτατικότητα;

5ο) Η εντροπία S_N. Ισχύει η εκτατικότητα;

6ο) Αν τα N σωματίδια ήταν διακρίσιμα, ποιό από τα προηγούμενα αποτελέσματα θα άλλαζε και πως;

II-36. Θεωρείστε ότι κάθε μόριο (i) πραγματικού κλασσικού αερίου είναι μια μικροσκοπική μπίλια ρουλεμάν ακτίνας r_0, με μια επιφανειακή στρώση κόλας (ελκτική ζώνη) μέχρι r_M που του επιτρέπει να έλκει ένα γειτονικό μόριο (j) μέχρι την απόσταση κέντρων $r_{ij} = 2r_0$, οπότε $u(2r_0) = \infty$. Βλέπε σχήμα. Με βάση το θεώρημα ισχυρότητας να αποδειχθεί ότι οι σταθερές της εξίσωσης Van der Waals $(P + \alpha N^2/V^2)(V - Nb) = NkT$ δίνονται από τις σχέσεις



$$\alpha = -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} dr\; r^2\, u(r) > 0\,, \qquad b = 4\left(\frac{4\pi}{3} r_0^3\right)$$

< *Υποδείξεις*. 1ο) Εργαστείτε σε πρώτη μη-ιδανική προσέγγιση και θεωρείστε μόνο συγκρούσεις ζευγών μορίων (όχι "καραμπόλες"!)

2ο) Ισχύει

$$\int_V d^3r_i \int_V d^3r_j\, e^{-\beta u(r_{ij})} = \int_V d^3R_{ij} \int_V d^3r_{ij}\, e^{-\beta u} = V \int_V d^3r\, [(e^{-\beta u} - 1) + 1] \equiv V\,[I + V]$$

όπου $\vec{R}_{ij}$ είναι το άνυσμα κέντρου μάζας και $\lambda(r) \equiv e^{-\beta u} - 1$. Σημειώστε ότι για το ολοκλήρωμα $I \equiv \int d^3r\, \lambda(r)$ ισχύει $|I| << V$, γιατί $r_M << (V/N)^{1/3}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3ο) Χρησιμοποιείστε $\int d^3r\, e^{-\beta u}\, (r\, \partial_r u) = -4\pi kT \int_0^\infty r^3\, d\lambda(r)$.

4ο) Υποθέστε $r^3\, \lambda(r) \to 0$ όταν $r \to \infty$ και $| u(r > 2r_0) | << kT$ >.

II-37. Τέλειο ημικλασσικό αέριο N διατομικών μορίων βρίσκεται σε δοχείο όγκου V σε θερμοκρασία T. Η Χαμιλτόνια κάθε μορίου (μάζας m) είναι

$$H_1(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = (2m)^{-1} (\vec{p}_1^{\,2} + \vec{p}_2^{\,2}) + 2^{-1}\, k_\varepsilon\, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2$$

όπου $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2$ είναι οι ορμές και συντεταγμένες των δύο ατόμων του μορίου, ενώ k_ε είναι μια θετική σταθερά. Να βρεθούν,

1ο) Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του αερίου.

2ο) Η μέση τετραγωνική μοριακή διάμετρος $< |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 >$ κάθε μορίου.

II-38. Θεωρείστε δύο ομόκεντρα μακροσκοπικά σφαιρικά δοχεία ακτίνων R_1 και R_2. Ο χώρος $0 \le r \le R_1$ του εσωτερικού δοχείου περιέχει ένα κλασσικό αέριο A_1 υπό θερμοκρασία T. Το αέριο A_1 αποτελείται από N διατομικά μόρια αμελητέας αλληλεπίδρασης. Κάθε μόριο του A_1 έχει μάζα m και Χαμιλτόνια

$$H_1(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = (2m)^{-1} (p_1^2 + p_2^2) + \varepsilon_1 r_{12}^2$$

όπου $r_{12} \equiv |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ και ε_1 είναι μια θετική σταθερά. Ο χώρος $R_1 \le r \le R_2$ του εξωτερικού δοχείου περιέχει ένα κλασσικό αέριο A_2 υπό θερμοκρασία T. Το αέριο A_2 αποτελείται από N διατομικά μόρια αμελητέας αλληλεπίδρασης. Κάθε μόριο του A_2 έχει Χαμιλτόνια

$$H_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = (2m)^{-1} (p_1^2 + p_2^2) + \varepsilon_2\, r_{12}$$

όπου ε_2 είναι μια θετική σταθερά. Οι σφαιρικές επιφάνειες είναι σταθερές και διαθερμικές. Ζητούνται,

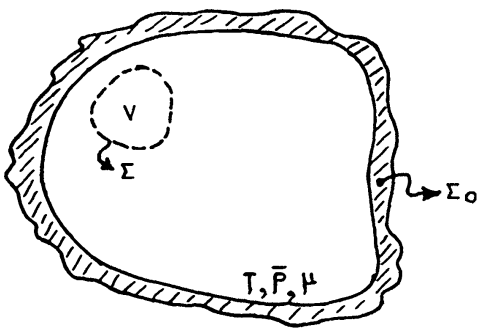
1ο) Ο λόγος των πιέσεων $P(A_1)/P(A_2)$.

2ο) Ο λόγος των θερμοχωρητικοτήτων $C_V(A_1)/C_V(A_2)$.

3ο) Αν διπλασιασθεί η θερμοκρασία T, πόσο θα μεταβληθεί η εντροπία του σύνθετου συστήματος (A_1+A_2);

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

II-39. Ένα απομονωμένο *μη* ιδανικό κβαντικό σύστημα Σ_0 περιέχει τεράστιο ($\sim\infty$) πλήθος ταυτοτικών μορίων. Κάθε μόριο έχει σπιν σ, μάζα m και αμελητέα εσωτερική δομή. Το Σ_0 βρίσκεται στη μακροκατάσταση ($T, \bar{P}, \mu$), όπου T είναι η θερμοκρασία, $\bar{P}$ η μέση πίεση και μ το χημικό δυναμικό. Στην άσκηση αυτή θα μελετήσουμε ένα ανοικτό σύστημα Σ, που είναι ένα μακροσκοπικό κομμάτι του Σ_0, με όγκο V. Βλέπε σχήμα. Συγκεκριμένα ζητούνται,



1ο) Να υπολογισθεί η πιθανότητα $p_0(T, \bar{P}, V)$ να μην υπάρχει *κανένα* μόριο μέσα στο Σ.

2ο) Να δοθεί μια πρόχειρη γραφική παράσταση της προηγούμενης πιθανότητας $p_0(V)$ για σταθερά T και $\bar{P}$. Είναι λογικό το αποτέλεσμά σας για $V = 0$;

3ο) Να αποδειχθεί ότι η πιθανότητα p_1 να περιέχει το Σ ένα μόνο μόριο, είναι $p_1(T, \bar{P}, \mu, V) = (2\sigma+1)\, V\, h^{-3}\, (2\pi mkT)^{3/2}\, \exp[\beta(\mu - \bar{P}V)]$.

4ο) Θα άλλαζε η έκφραση αυτή αν το Σ_0 ήταν :

- Ιδανικό κβαντικό σύστημα;
- Τέλειο ημικλασικό αέριο;

5ο) Εξαρτάται η έκφραση στο 3ο) από τη μακροσκοπικότητα του υποσυστήματος Σ;

[Υπόθεση: Η βασική ενεργειακή στάθμη του Σ έχει τιμή μηδέν και εκφυλισμό μονάδα].

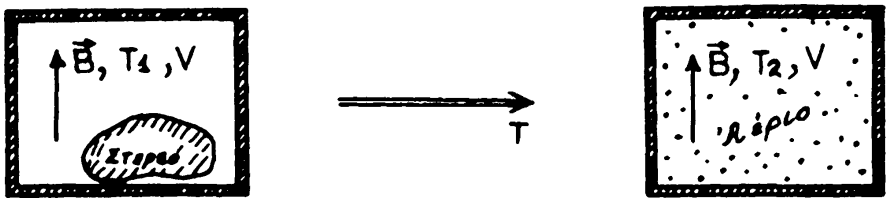
II-40. Ένα γραμμομόριο κρυσταλλικού παραμαγνητικού υλικού, του οποίου τα μόρια έχουν σπιν 1/2, μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ και μάζα m το καθένα, διατηρείται σε (χαμηλή) θερμοκρασία T_1 μέσα σε δοχείο που έχει όγκο V. Μέσα σε όλο τον όγκο του δοχείου υπάρχει ομογενές μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ (βλέπε πρώτο σχήμα).

1ο) Να βρεθεί η ελεύθερη ενέργεια, $F(T_1, B)$ του υλικού στη μικροκανονική, κανονική, και μεγαλοκανονική κατανομή. Εξαρτάται η F από τη μάζα m και τον όγκο V;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2ο) Αυξάνουμε τώρα πολύ τη θερμοκρασία σε T_2 ($>>T_1$) βαθμούς Kelvin, ώστε ο κρύσταλλος να έχει γίνει πια αέριο. Βλέπε δεύτερο σχήμα. Να βρεθεί η νέα τιμή $F(T_2, B)$, της ελεύθερης ενέργειας του υλικού. Εξαρτάται τώρα η F από τα m και V;

[Να θεωρηθούν αμελητέες οι αλληλεπιδράσεις των μορίων].



II-41. Ένα μακροσκοπικό σύστημα Σ πρακτικά απείρων διαστάσεων ($V\to\infty$) αποτελείται από $\tilde{N}$ (κατά μέσο όρο), ανεξάρτητους, διακρίσιμους, μονοδιάστατους αρμονικούς ταλαντωτές. Το Σ βρίσκεται στη μακροκατάσταση $(T, \tilde{N})$. Κάθε ταλαντωτής του Σ έχει μάζα m και κυκλική συχνότητα ω.

1ο) Να υπολογισθεί το χημικό δυναμικό $\mu_q(T, \tilde{N})$ του Σ, στη χβαντική στατιστική μηχανική. Πού τείνει το μ_q όταν $T \to 0$ και για ποιό φυσικό λόγο;

2ο) Να υπολογισθεί το χημικό δυναμικό $\mu_{κλ}(T, \tilde{N})$ του συστηματος στην κλασσική στατιστική μηχανική.

3ο) Να αποδειχθούν και να δικαιολογηθούν οι σχέσεις $\mu_{κλ} << -kT$ και $\mu_q \to \mu_{κλ}$ όταν $\hbar\omega << kT$.

II-42. Ένα ρευστό βρίσκεται στη μακροκατάσταση (T,V,μ).

1ο) Να αποδειχθεί η στατιστική ταυτότητα

$$\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{\varrho}}\Big|_{T,V} \equiv kT\,\frac{\tilde{N}}{(\Delta N)^2}$$

όπου $\tilde{\varrho} = \tilde{N}/V$ είναι η μέση τιμή της πυκνότητας, $\tilde{P}$ η μέση τιμή της πίεσης, $\tilde{N}$ ο μέσος αριθμός μορίων του ρευστού και $(\Delta N) = (\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2)^{1/2}$.

2ο) Να σχολιασθεί το μέγεθος της σχετικής διακύμανσης $(\Delta N)/\tilde{N}$ στο θερμοδυναμικό όριο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3ο) Να δοθεί (αιτιολογημένα) ένα παράδειγμα μοντέλου μέσου πεδίου που παραβιάζει την προηγούμενη ταυτότητα.

II-43. Να δειχθεί ότι αν κάποιο σύστημα ταυτοτικών σωματιδίων περιέχει και συμμετρικές $[\psi_m^{(+)}]$ και αντισυμμετρικές $[\psi_\pi^{(-)}]$ ιδιοσυναρτήσεις του Χαμιλτόνιου τελεστή $\mathbf{H}_N$, τότε μηδενίζεται κάθε στοιχείο πίνακα $(\psi_m^{(+)}, \mathbf{A}_N \psi_m^{(-)}) = 0$, για κάθε τελεστή $\mathbf{A}_N$ του συστήματος.

II-44. Ιδανικό σύστημα Σ_2 αποτελείται από δύο μόρια. Κάθε μόριο έχει τρεις μικροκαταστάσεις $\{|\phi_1>$ ενέργειας 0, $|\phi_2>$ ενέργειας ε, $|\phi_3>$ ενέργειας $2\varepsilon>0\}$. Να βρεθούν,

1ο) Οι προσιτές μικροκαταστάσεις του Σ_2 $\{|\psi_r>\}_{E=2\varepsilon}$, όταν $E(\Sigma_2)\equiv E=2\varepsilon$.

2ο) Το ίδιο όπως πριν, όταν η θερμοκρασία του Σ_2 είναι σταθερή.

3ο) Η πιθανότητα να βρεθεί το Σ_2 στη μακροκατάσταση $(T,E=2\varepsilon)$ σε κάθε μια από τις τρεις περιπτώσεις: μόρια διακρίσιμα (Δ), μποζόνια (BE), φερμιόνια (FD).

4ο) Να δειχθεί ότι για τη συνάρτηση επιμερισμού ισχύουν οι ανισότητες $Z_{FD}(T) < Z_{MB}(T) < Z_{BE}(T) < Z_\Delta(T)$ για κάθε T.

5ο) Να αποδειχθεί ότι : $G_\Delta(T) \leq G_{BE}(T) < G_{FD}(T)$, $\forall$ T, όπου G είναι η συνάρτηση Gibbs.

II-45. Ένα ιδανικό αέριο φερμιονίων βρίσκεται στη μακροκατάσταση (T, V, μ). Υποθέστε ότι έχουμε λύσει την εξίσωση Schrödinger $\mathbf{H}_1\psi_i = \varepsilon_i(V)\psi_i$, και έχουμε βρεί τις ιδιοσυναρτήσεις ψ_i και τις ιδιοτιμές $0 = \varepsilon_o \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq ... \leq \varepsilon_i \leq ...$, για *ένα* φερμιόνιο μέσα στον χώρο όγκου V.

1ο) Να αποδειχθεί ότι ισχύει και έχει φυσικό νόημα το ανάπτυγμα εντροπίας

$$S_{o\lambda}^{FD}(T, V, \mu) = \sum_i S_i^{FD}(T, V, \mu)$$

όπου ο εντροπικός όρος S_i^{FD} αναφέρεται στην ιδιοσυνάρτηση ψ_i.

2ο) Να βρεθεί το όριο απολύτου μηδενός $\lim S_{o\lambda}^{FD}(T, V, \mu)$ όταν $T \to 0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3ο) Να βρεθεί το κλασσικό όριο $S_i^{κλ}(T, V, \mu)$. Γιατί η εντροπία $S_{oλ}^{κλ}(T, V, \mu)$ δεν μηδενίζεται όταν $T \to 0$;

II-46. Τέλειο κβαντικό αέριο περιέχει $N (>> 1)$ μόρια σε θερμοκρασία T και όγκο V.

1ο) Να δειχθεί για την εντροπία ότι $S = - k \Sigma_i [\tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i \pm (1 \mp \tilde{n}_i) \ln (1 \mp \tilde{n}_i)]$. Το πάνω πρόσημο ισχύει για φερμιόνια και το κάτω για μποζόνια, ενώ $\tilde{n}_i$ είναι ο μέσος αριθμός κατάληψης της κατάστασης $|i>$.

2ο) Να επαληθευτεί ο Γ΄ θερμοδυναμικός νόμος στην προηγούμενη έκφραση εντροπίας S.

II-47. Κυλινδρικό δοχείο εμβαδού βάσης A και όγκου V περιέχει N ιδανικά μποζόνια μάζας m και σπιν 0 το καθένα.

1ο) Να βρεθεί η θερμοκρασία συμπύκνωσης $T_c(N,V,m)$.

2ο) Αν για λόγους προσρόφησης τα μποζόνια αναγκάζονται να κινούνται μόνο πάνω στην επίπεδη βάση του κυλίνδρου, να δειχθεί ότι $T_c = 0$.

II-48. Πάνω σε μια τετράγωνη επιφάνεια πλευράς L έχουν προσροφηθεί άτομα He^4. Κάθε άτομο έχει μάζα m, σπιν 0 και ιδιοτιμές ενέργειας

$$\{\varepsilon_L (n_x^2 + n_y^2) - \varepsilon', \ \varepsilon_L = \frac{\hbar^2}{8mL^2}, \ n_x = 1,2,3,\ldots, \ n_y = 1,2,3,\ldots\} \qquad (\phi)$$

όπου $\varepsilon' (>2\varepsilon_L)$ είναι η σταθερή ενέργεια προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως δισδιάστατο ιδανικό κβαντικό αέριο στη μακροκατάσταση (T,L^2,μ). Ζητούνται,

1ο) Ο μέσος αριθμός ατόμων $\tilde{n}_o(T,L^2,\mu)$ στη βασική στάθμη ε_o του φάσματος (φ).

2ο) Η επιτρεπτή περιοχή τιμών του χημικού δυναμικού μ.

3ο) Να αποδειχθεί η σχέση $N = (L^2/\hbar^2)(2\pi mkT_c) G_1^{(+)}(z_c)$, όπου T_c είναι η κρίσιμη θερμοκρασία συμπύκνωσης, $z_c \equiv \exp(\beta_c \varepsilon_o)$, $\beta_c = 1/kT_c$ και η $G_1^{(+)}(z)$ ορίζεται στις εξ. (8.48-49). Η T_c είναι μεγαλύτερη ή ίση με το μηδέν ;

4ο) Να δοθεί μια πρόχειρη γραφική παράσταση του χημικού δυναμικού $\mu(T)$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας $T \in [0,\infty)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

II-49. Ένας ν-διάστατος μακροσκοπικός κύβος ακμής L περιέχει N (>>1) μη σχετικιστικά μποζόνια αμελητέας αλληλεπίδρασης υπό θερμοκρασία T. Κάθε μποζόνιο έχει σπιν s και μάζα m. Ζητούνται,

1ο) Να υπολογισθεί η κρίσιμη θερμοκρασία T_c του συστήματος και να διερευνηθεί το αποτέλεσμα ως προς την παράμετρο ν.

2ο) Αν N΄ είναι ο μέσος ολικός αριθμός κατάληψης των διεγερμένων μονοσωματιδιακών καταστάσεων του αερίου, να δοθεί μια πρόχειρη γραφική παράσταση της οικογένειας συναρτήσεων

$$\{(N'/N) = f_\nu(T) \mid T\in(0,\infty) \quad \text{για} \quad \nu = 1, 2, 3 \quad \text{και} \quad \nu \to \infty\}$$

Να θεωρηθεί γνωστή η συνάρτηση Riemann $\zeta(\alpha) = \Sigma^{\infty}_{k=1} (k)^{-\alpha}$, $\alpha > 1$

< *Υπόδειξη.* Ο όγκος ν-διάστατης σφαίρας ακτίνας α είναι $\frac{2\pi^{\nu/2}}{\nu\Gamma(\nu/2)}\ \alpha^{\nu}$ >.

II-50. Θεωρείστε ένα *τέλειο* αέριο στη μακροκατάσταση $(T,V,\bar{N})$. Να αποδειχθεί ότι η πίεση που εξασκεί το αέριο στα τοιχώματα του περιβάλλοντος δοχείου όγκου V ικανοποιεί τις συνθήκες,

1ο) $P_{\kappa\lambda} = \bar{N}kT/V$, αν το αέριο "συμπεριφέρεται" κλασσικά.

2ο) $P_{BE} < \bar{N}kT/V$, αν το αέριο ακολουθεί στατιστική Bose-Einstein.

Πώς δικαιολογείται αυτή η ανισότητα από φυσική άποψη;

[*Υπενθυμίζεται*: $x \ln x > x - 1$ για $x > 0, \neq 1$].

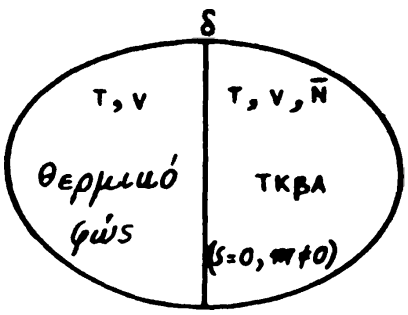
II-51. Μια ποσότητα του αδρανούς αερίου He^4 βρίσκεται στη μακροκατάσταση $(\bar{N}, z)$, όπου $z = e^{\beta\mu}$ είναι η πτητικότητα του αερίου. Κάθε άτομο έχει μάζα m και κινείται πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια εμβαδού A.

Να βρεθεί η εντροπία του αερίου $S(\bar{N}, z)$. Επαληθεύει το αποτέλεσμα τον Γ΄ θερμοδυναμικό νόμο;

II-52. Ένα δοχείο όγκου 2V χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη από ένα ακίνητο διάφραγμα δ. Στο αριστερό μέρος του δοχείου έχουμε θερμική ακτινοβολία στη μακροκατάσταση (T,V), ενώ στο δεξιό μέρος υπάρχει τέλειο κβαντικό αέριο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(ΤΚβΑ) στη μακροκατάσταση $(T,V,\bar{N})$. Κάθε μόριο του ΤΚβΑ έχει σπιν $s = 0$, μάζα m και θερμικό μήκος κύματος de Broglie $\bar{\lambda}(T) = h / \sqrt{2\pi mkT}$. Η θερμοκρασία T είναι τόσο χαμηλή — όχι όμως μηδέν— ώστε ισχύει η σχέση



$$\bar{\lambda}(T) >> (V/\bar{N})^{1/3}.$$

1ο) Να βρεθεί η πίεση του φωτός $P_\varphi(T)$ στο διάφραγμα δ.

2ο) Να αποδειχθεί ότι το χημικό δυναμικό του ΤΚβΑ είναι πρακτικά μηδέν.

3ο) Να αποδειχθεί ότι ο λόγος των πιέσεων $(P_{\alpha\rho}/P_{\delta\varepsilon\xi})$ που δέχεται το δ είναι της τάξεως $(\lambda_c/\bar{\lambda})^3$, όπου $\lambda_c \equiv h/mc$ είναι το μήκος κύματος Compton για ένα μόριο μάζας m.

II-53. Να βρεθεί η εξίσωση κατάστασης $P = P(T = 0,V,N)$ ενός τέλειου αερίου N φερμιονίων εντός όγκου V στο απόλυτο μηδέν. Κάθε φερμιόνιο έχει σπιν 1/2 και μάζα ηρεμίας (m_0) ίση με μηδέν.

II-54. Μια καρφίτσα έχει μήκος L = 3cm και αμελητέο πάχος. Ο μέσος αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο εσωτερικό της καρφίτσας είναι $\bar{N}$ και η μάζα του καθενός είναι m.

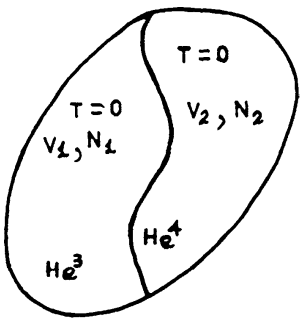
1ο) Να βρεθεί η ενέργεια Fermi $E_F(\bar{N}, L)$ του ηλεκτρονικού αυτού "αερίου", καθώς και ο εκφυλισμός της, $g(E_F)$.

2ο) Να υπολογισθεί η ελάχιστη μέση "πίεση" $\bar{P}_{min}(\bar{N},L)$ του αερίου αυτού στο κεφάλι της καρφίτσας στην κατάσταση ΘΙ. Είναι μεγαλύτερη, μικρότερη, ή ίση με μηδέν η πίεση που βρήκατε, και για ποιό φυσικό λόγο;

< Υπενθυμίζεται: $\bar{E}_{ολ} = \bar{P}\, L/2$ >.

II-55 Ένα δοχείο χωρίζεται σε δύο μέρη από ένα διαθερμικό και ακίνητο διάφραγμα Δ που έχει εμβαδό A. Στο αριστερό μέρος υπάρχει αέριο ισότοπο He^3 στη μακροκατάσταση $(T=0,V_1,N_1)$, ενώ στο δεξιό μέρος υπάρχει αέριο ισότοπο He^4 στη μακροκατάσταση $(T = 0,V_2,N_2)$. Η μάζα και το σπίν ενός ατόμου He^3 και ενός ατόμου He^4 να θεωρηθούν γνωστά μεγέθη.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



1ο) Να βρεθεί η μέση προβολή της δύναμης $\langle \vec{F}_\Delta \cdot \hat{n} \rangle$ πάνω στο διάφραγμα Δ, όπου $\hat{n}$ είναι μοναδιαίο διάνυσμα τοπικά κάθετο στην επιφάνεια του Δ. Πόση είναι η ολική εντροπία, $S_{αρ} + S_{δεξ}$, του συστήματος;

2ο) Αν ανοίξουμε μια μικρή οπή στο διάφραγμα Δ και περιμένουμε (πρακτικά) άπειρο χρόνο, να βρεθεί ο αριθμός μορίων He^3 που θα περάσουν στο δεξιό μέρος του δοχείου, και ο αριθμός μορίων He^4 που θα περάσουν στο αριστερό μέρος του δοχείου. Τί τιμή θα έχει τώρα η ολική εντροπία $S_{αρ} + S_{δεξ}$;

II-56. N (>>1) μόρια τέλειου κβαντικού αερίου βρίσκονται στη μακροκατάσταση (T,V,N). Κάθε μόριο έχει σπιν s, μάζα ηρεμίας μηδέν και επομένως έχει ενέργεια $\varepsilon = c\,p$, όπου p είναι το μέτρο της ορμής του και c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

1ο) Να δοθεί μια πρόχειρη (αλλά δικαιολογημένη) γραφική παράσταση του χημικού δυναμικού $\mu = \mu_s(T)$, $T \in [0,\infty)$ σε *δύο* περιπτώσεις: $s = n$, $s = (2n+1)/2$ όπου n = ακέραιος ≥ 0.

2ο) Να βρεθεί ο αριθμός μικροκαταστάσεων $(g_\varepsilon d\varepsilon)$ ενός μορίου στο ενεργειακό διάστημα $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.

3ο) Αν $T_o(V,N,S)$ είναι η μέγιστη θερμοκρασία που μηδενίζει το χημικό δυναμικό, δηλαδή $\mu_s(T_o,V,N) \approx 0$, να αποδειχθεί ότι ισχύει $T_o(V,N,1) \approx T_o(V,N,3/2)$.

4ο) Ποιά είναι η φυσική σημασία της θερμοκρασίας $T_o(V,N,s=1)$;

[Χρήσιμη ταυτότητα: $\frac{1}{e^x+1} \equiv \frac{1}{e^x-1} - \frac{2}{e^{2x}-1}$].

III-1. Ένας σιδηρομαγνητικός κρύσταλλος έχει N (σπιν -1/2) άτομα και βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$. Οι αλληλεπιδράσεις των σπιν μεταξύ τους είναι τόσο ισχυρές, ώστε οι μόνοι σημαντικοί όροι στη συνάρτηση επιμερισμού είναι εκείνοι που αντιστοιχούν σε *όλα* τα σπιν να "βλέπουν" στην ίδια κατεύθυνση.

1ο) Να υπολογισθεί η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2ο) Να αποδειχθεί ότι υπάρχει μετατροπή φάσεως πρώτης τάξης για B=0 στο θερμοδυναμικό όριο [N→∞, ολική μαγνήτιση →∞, ειδική μαγνήτιση → πεπερασμένο αριθμό].

III-2. Να λυθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες το μονοδιάστατο κβαντικό πρόβλημα Heisenberg με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B_0\hat{z}$ και Χαμιλτόνιο τελεστή (σε κατάλληλες μονάδες)

$$H_N = - J_0 \sum_{j=1}^{N} \vec{\sigma}^{(j)} \cdot \vec{\sigma}^{(j+1)} - \vec{B} \cdot \sum_{j=1}^{N} \vec{\sigma}^{(j)}$$

όπου $\vec{\sigma}^{(j)} = \vec{\sigma}^{(j)}$ στη βάση $\{s_z^{(j)}\}$, και $\vec{\sigma}^{(j)} = (\sigma_x^{(j)}, \sigma_y^{(j)}, \sigma_z^{(j)})$ είναι οι πίνακες Pauli για το σπιν πλεγματικής θέσης j. Συγκεκριμένα, να υπολογισθεί σε πρώτη (μη τετριμμένη) αντίστροφη θερμοκρασιακή προσέγγιση,

1ο) Η ειδική θερμοχωρητικότητα

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{E}_N}{\partial T}\Big|_N$$

2ο) Η επιδεκτικότητα

$$\chi = \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{M}_N}{\partial B_0}\Big|_N$$

Ισχύει ο νόμος Curie ($\chi \propto T^{-1}$);

< Υπόδειξη. Να χρησιμοποιηθούν περιοδικές συνοριακές συνθήκες >.

III-3. Ένα σύστημα Ising αποτελείται από τρία σωματίδια τοποθετημένα στις κορυφές ενός ισόπλευρου τριγώνου. Ζητούνται,

1ο) Οι ενεργειακές στάθμες του συστήματος.

2ο) Η μέση ενέργεια του συστήματος σε περιβάλλον θερμοκρασίας T.

III-4. Ένα κρυσταλλικό σιδηρομαγνητικό υλικό αποτελείται από N διακρίσιμα σπιν τύπου Ising και βρίσκεται μέσα σε ομογενές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Κάθε ζεύγος σπιν (s_i,s_j) όπου i=1,2,...,N-1 και i<j=2,3,...,N

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συνεισφέρει στη Χαμιλτόνια έναν όρο της μορφής (σταθερά ζεύξης) $\times s_i s_j$. Θεωρείστε τη σταθερά ζεύξης σπιν-σπιν *ομοιόμορφη* και ανεξάρτητη από την πλεγματική απόσταση $|r_i - r_j|$. Ζητούνται,

1ο) Να γραφεί (αιτιολογημένα) η Χαμιλτόνια του συστήματος.

2ο) Να βρεθεί η ελεύθερη ενέργεια Landau ανά σπιν στο θερμοδυναμικό όριο.

3ο) Να αποδειχθεί ότι υπάρχει (και να υπολογισθεί) μια κρίσιμη θερμοκρασία T_c, κάτω από την οποία εμφανίζεται σε αυτό το σύστημα αυθόρμητη μαγνήτιση.

4ο) Να υπολογισθεί ο κρίσιμος εκθέτης β για τη μαγνήτιση.

[Χρήσιμο ανάπτυγμα : $\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = 2x + \frac{2}{3}x^3 + O(x^5), \quad |x| < 1$].

III-5. Ένα κλειστό κύκλωμα έχει μήκος L, θερμοκρασία T και αποτελείται από ένα μεταλλικό σύρμα αμελητέας εγκάρσιας διατομής που γίνεται υπεραγωγός σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Υποθέστε ότι για κάποιο δυναμικό λόγο, μόνο οι δύο μικρότερες ιδιοτιμές ενέργειας (από ολόκληρο το μονοηλεκτρονικό φάσμα) είναι προσιτές σε κάθε ηλεκτρόνιο. Θεωρείστε ακόμη ότι η συχνότητα Debye είναι $\omega_D = \hbar / mL^2$ και οι ζεύξεις Cooper:

$$v_{kl} = v_{lk} = \begin{cases} -\frac{v_o}{L} < 0\,, & \text{όταν } |\hbar^2k^2/2m - \varepsilon_F| \le \hbar\omega_D \text{ και } |\hbar^2l^2/2m - \varepsilon_F| \le \hbar\omega_D \\ 0\,, & \text{σε διαφορετική περίπτωση} \end{cases}$$

όπου ε_F είναι η ενέργεια Fermi, $m = m_e$ και h είναι η σταθερά του Planck. Ζητούνται,

1ο) Η ενέργεια Fermi γι' αυτό το πρόβλημα.

2ο) Πόσους (μη μηδενικούς) όρους περιέχει η αλληλεπίδραση

$$U_{BCS} \equiv \sum_{k,l} (\alpha^+_{k\uparrow}\, \alpha^+_{-k\downarrow})\, v_{kl}\, (\alpha_{-l\downarrow}\, \alpha_{l\uparrow})\,;$$

3ο) Η εξίσωση χάσματος.

4ο) Η κρίσιμη θερμοκρασία, T_c, εμφάνισης της υπεραγωγιμότητας.

5ο) Η παγκόσμια σταθερά Δ_o / kT_c.

6ο) Ο κρίσιμος εκθέτης της παραμέτρου τάξεως $\Delta = \Delta(T)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abrikosov, A. - Gorkov, L. - Dzyaloshinski, I. (1963) *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*

Alben, R. (1972) *Am. J. Phys.* 40, 3

Anderson, P. (1995) *RVB (The Theory of High T Superconductivity)*

Βαγιονάκης, Κ. (1992) *Εισαγωγή στην Κβαντική Μηχανική*

Bardeen, J. - Cooper, L. - Schriefer, J. (1957) *Phys. Rev.* 108, 1175

Baxter, R. (1982) *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*

Βέργαδος, Ι. (1992) *Κλασσική Ηλεκτροδυναμική*

Βέργαδος, Ι. (1989) *Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής*, Τόμος Ι

Βέργαδος, Ι. - Τριανταφυλλόπουλος, Η. (1991) *Στατιστική Φυσική*

Binney, J. - Dowrick, N. - Fisher, A. - Newman, M. (1992) *The Theory of Critical Phenomena*

Bloch, C. (1932) *Z. Phys.* 74, 295

Bogoliubov, N. (1947) *J. Phys. USSR* 11, 23

Bogoliubov, N. (1958) *J.E.T.P.* 7, 41, 451

Bogoliubov, N. (1960) *Physica* 26, 1

Callen, H. (1985) *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*

Cohen-Tannoudji, C.- Dupont-Roc, J. - Grynberg, G. (1989) *Photons & Atoms*

Coniglio, A. (1989) *Phys. Rev. Lett.* 62, 3054

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Cooper, L. (1956) *Phys. Rev.* 104, 1189
Cowley, R. - Woods, A. (1971) *Can. J. Phys.* 49, 177

Davidov, A. (1990) *Phys. Rep.* 190, 191
Dennery, P. - Krzywicki, A. (1969) *Mathematics for Physicists*
Dennery, P. (1972) *An Introduction to Statistical Mechanics*

Fetter, A. - Walecka, J. (1971) *Quantum Theory of Many-Particle Systems*
Feynman, R. - Hibbs, A. (1965) *Quantum Mechanics and Path Integrals*
Feynman, R. (1965) *Lectures in Physics,* Vol. III
Feynman, R. (1972) *Statistical Mechanics*
Finkelstein, R. (1969) *Thermodynamics and Statistical Physics*
Fisher, M. (1964) *Phys. Rev.* 136 A, 1599
Fröhlich, H. (1950) *Phys. Rev.* 79, 845

Goldstein, H. (1980) *Classical Mechanics* [Απόδοσις εις την Ελληνικήν υπό Γ. Τζιβανίδη]
Gradshteyn, I. - Ryzhik, I. (1965) *Tables of Integrals Series and Products*
Griffiths, R. (1964) *J. Math. Phys,* 5, 1215

Heisenberg, W. (1928) *Z. Physik* 49, 619
Huang, K. (1987) *Statistical Mechanics*
Hubbard, J. (1959) *Phys. Rev.Lett.* 3, 77

Ising, E. (1925) *Z. Physik* 31, 253

Kac, M. (1968) *Statistical physics, phase transistions, and superfluidity,* Vol. I [υπό M. Chrétien et al]
Keesom, P. - Pearlman, N. (1953) *Phys. Rev.* 91, 1354
Kittel, C. (1976) *Introduction to Solid State Physics*
Klein, M. (1955) *Phys. Rev.* 97, 1446
Koltun, D. - Eisenberg, J. (1988) *Quantum Mechanics of Many Degrees of Freedom*
Kramers, H. - Wannier, G. (1941) *Phys. Rev.* 60, 252

Landau, L. (1960) *Mechanics*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Landau, L. (1965) *Collected Papers of L. Landau* [υπό D. ter Haar]
Landau, L. - Lifshitz, E. (1980) *Statistical Physics,* Part 1.
Le Bellac, M. (1991) *Quantum and Statistical Field Theory*
Lebowitz, J. - Lieb, E. (1969) *Phys. Rev. Lett.* 22, 631
Lebowitz, J. - Waisman, E. (1980) *Phys. Today* Mar, 24
Leggert, A. (1989) *The New Physics* [υπό P. Davies]
Lieb, E. - Mattis, D. (1966) *Exactly Soluble Models of Interacting Particles*
London, F. (1964) *Superfluids II: Macroscopic Theory of Superfluid Helium*
Louisell, W. (1973) *Quantum Statistical Properties of Radiation*

Ma, S.-K. (1976) *Modern Theory of Critical Phenomena*
Ma, S.-K. (1985) *Statistical Mechanics*
Mahan, G. (1981) *Many Particle Physics*
Mandelbrot, B. (1982) *The Fractal Geometry of Nature*
Mandl, F. (1988) *Statistical Physics* [μετάφραση - επιμέλεια στα ελληνικά υπό Α. Αγγελάκη και Γ. Θεοδώρου]
Mattuck, R. (1976) *A guide to Feynman diagrams in the many - body problem*
Mermin, N. - Lee, D. (1976) *Sci. Am.* Dec., 56
Montroll, E. (1963) *The Many - Body Problem*
Morse, P. - Feshbach, H. (1953) *Methods of Theoretical Physics,* Part I
Morse, R. - Bohm, H. (1957) *Phys. Rev.* 108, 1094
Μπατάκης, Ν. (1992) *Κλασσική Μηχανική*

Negele, J. - Orland, H. (1988) *Quantum Many - Particle Systems*

Onsager, L. (1944) *Phys. Rev.* 65, 117
Οικονόμου, Ε. (1994) *Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής*

Pathria, R. (1972) *Statistical Mechanics*
Pauli, W. (1965), *Collected Scientific Papers,* Vol. 1
Plischke, M. - Bergersen, B. (1989) *Equilibrium Statistical Physics*
Purcell, E. (1951) *Phys. Rev.* 81, 279

Ramsey, N. (1956) *Phys. Rev.* 103, 20
Reichl, L. (1980) *A Modern Course in Statistical Physics*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Reif, F. (1965) *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*

Sakita, B. (1985) *Quantum Theory of Many-Variable Systems and Fields*
Sakurai, J. (1967) *Advanced Quantum Mechanics*
Sakurai, J. (1985) *Modern Quantum Mechanics*
Schrödinger, E. (1967) *Statistical Thermodynamics*
Stanley, H. (1971) *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*
Swartz, C. (1967) *Microstructure of Matter*

Ταμβάκης, Κ. (1989) *Εισαγωγή στην Κλασική Ηλεκτροδυναμική*
Ταμβάκης, Κ. (1990) *Κβαντική Μηχανική*
Taylor, P. (1970) *A Quantum Approach to the Solid State*
Tolman, R. (1979) *The Principles of Statistical Mechanics*
Τραχανάς, Σ. (1988) *Κβαντομηχανική ΙΙΙ*
Τραχανάς, Σ. (1991) *Σχετικιστική Κβαντομηχανική*
Τριανταφυλλόπουλος, Η. (1992) *Κλασική Μηχανική*

Van der Waals, J. (1873) *Διδακτορική Διατριβή*, Leiden University
Van Hove, L. (1955) *Physica* 21, 517
Van Hove, L. (1957) *Physica* 23, 441
Varga, R. (1962) *Matrix Iterative Analysis*

Walker, C. (1956) *Phys. Rev.* 103, 547
Wannier, G. (1966) *Statistical Physics*
Wehrl, A. (1978) *Rev. Mod. Phys.* 50, 221
Wiegel, F. (1986) *Introduction to Path - Integral Methods in Physics and Polymer Science*
Wilcox, R. (1967) *J. Math. Phys.* 8, 962
Wilson, K. (1979) *Sci. American* Aug., 140

Yeomans, J. (1992) *Statistical Mechanics of Phase Transitions*

Zinn - Justin, J. (1989) *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

Α

Αβεβαιότητα:
- Heisenberg, 41- 42 , 109, 178
- χβαντική, 41
- πειραματική, 125

Αδιαστατοποίηση ολοκληρώματος, 225, 223

Αέριο MB, 213-214

Αθροιστικός τύπος Euler, 54

Ακτινοβολία μέλανος σώματος, 164, 221

Αλληλεπίδραση:
- Coulomb, 111
- θερμική, 111

Αναδρομική σχέση:
- αριθμοδιακυμάνσεων, 209
- ολοκληρωτικής εξίσωσης, 183
- συνάρτησης επιμερισμού, 247, 249

Ανακανονικοποίηση:
- θεωρία ομάδας, 254
- συχνότητας, 142

Ανάκλαση ελαστική, 27

Αναλλοιότητα σε μετασχηματισμούς κλίμακας, 239, 240

Αναπαράσταση:
- αριθμών κατάληψης, 210
- βάσης, 30
- γεωμετρική, 95-97, 102, 105
- Gibbs, 81, 87, 88
- διαγραμματική, 256
- ενέργειας, 79, 176
- ενθαλπίας, 84
- Helmholtz, 80
- θέσης, 191
- πίνακα, 40
- Fock, 318- 329

Ανάπτυγμα:
- ασυμπτωτικό, 241
- θερμοκρασιακό, 254-257
- ισχυρότητας, 218
- σε μερικά κλάσματα, 121

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Taylor, 93, 138, 148, 206, 217, 232, 273
Αναστροφή:
πληθυσμών, 132, 224
χρόνου, 27
Ανεξαρτησία στατιστική, 129, 149, 213
Ανισότητα:
Bogoliubov, 186, 266
Schwartz, 209
Ανοικτό σύστημα, 205-233
Αντιμεταθετικές σχέσεις, 295, 300, 323
Αντιπροσωπευτική συλλογή, 126-127
Αντιστρεπτή μεταβολή, 58, 76, 82
Αντιστρεψιμότητα, 127
Αντισυμμετρική μικροκατάσταση, 44
'Ανυσμα φασικού χώρου, 25
Αξίωμα Le Chatelier, 91
ΑΠ: Αρμονική Προσέγγιση
Απαγορευτική αρχή Pauli, 44, 46, 196, 212, 230, 237, 292, 325
Απόλυτη:
κλίμακα θερμοκρασίας, 72
δραστικότητα (βλέπε πτητικότητα)
Απομονωμένο σύστημα, 125-146
Απροσδιοριστία έμφυτη, 42
Αριθμός Avogadro, 21, 47
Αριθμός κατάληψης, 46, 131, 144, 210, 215, 302, 324
Αριθμοτελεστής, 207, 296, 322
ιδιοτιμές, 207, 324
κατάληψης, 216, 324
μέση τιμή, 207, 208, 225, 230
Αρμονική προσέγγιση
κβαντική μηχανική, 143-144
κλασσική μηχανική, 138-143
Αρμονικός ταλαντωτής:
κβαντικός, 143, 324
κλασσικός, 142
στατιστικομηχανικός, 188
Αρχή:
αβεβαιότητας, 41
Pauli, 44, 46, 212, 230, 237, 292, 325
Ασύγχρονη πηγή φωτός, 314
Ασυμβίβαστα φυσικά μεγέθη, 41
'Ατομα He^4, 224
Αυθόρμητη μαγνήτιση, 104, 237
ειδική μαγνήτιση, 241
θεωρία Landau, 274-276
μοντέλο Ising, 293-254
Αυθόρμητη παραβίαση συμμετρίας, 238
Αυτοσυνεπής:
εξίσωση, 303-304
προσέγγιση, 261-266
υπολογιστικός κύκλος, 301

B

Βαθμίδα Coulomb, 160
Βαθμός ελευθερίας, 21, 109, 132, 139, 140
διατομικού μορίου, 201
θερμοδυναμικός, 199
κλασσικού συστήματος, 198, 272
λουτρού, 150
υπεραγωγιμότητα, 291
Βαθμωτό σωματίδιο, 318
Βάση:
αριθμών κατάληψης, 325
ορθοκανονική, 29
σπιν, 32, 33
στο χώρο Hilbert, 39
στο χώρο Fock, 325

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συντεταγμένων, 28
Βασική:
διαφορική θερμοδυναμική σχέση, 78, 152
στάθμη, 36, 131, 144, 152
υπεραγώγιμη κατάσταση, 295, 307
Βασικό σύνολο μεγεθών, 87, 89
BCS: Bardeen-Cooper-Schriefer
BE : Bose-Einstein
Βέλος του χρόνου, 113
Bernoulli:
αριθμοί, 307
εξίσωση, 218, 229, 230
Bogoliubov (θεώρημα ή ανισότητα), 186, 266
Bohr:
κανόνας αντιστοιχίας, 23
μαγνητόνη, 33, 154, 237
Boltzmann:
κατανομή, 147-151
σταθερά, 67, 128
στατιστικός τελεστής, 176-179
τύπος εντροπίας, 129, 147
Bose (συμπύκνωση), 225- 227
Bose-Einstein (βλέπε Στατιστική BE), 44, 212
Brillouin (συνάρτηση), 155
Bromwich (μιγαδικό ολοκλήρωμα), 121, 316
Brown (κίνηση), 91, 109, 115
Βωβός δείκτης, 128, 194

Γ (C , G)

Γεννήτρια συνάρτηση, 172, 307
Γεωμετρική:
αναπαράσταση, 95- 97, 102, 105
κατασκευή, 102, 105
πρόοδος, 154
Γυρομαγνητικός λόγος, 32

Carnot, 70
θεώρημα, 71
κύκλος, 74
μηχανή, 69-71
Clausius, 20
διατύπωση Β΄ θερμοδυναμικού νόμου, 68
θεώρημα, 75
Coulomb:
άπωση, 237, 293
βαθμίδα, 160
ενέργεια, 237
Cramer (μέθοδος), 118
Curie (κρίσιμο σημείο), 237

Gibbs, 20
ελεύθερη ενέργεια, 63, 84, 248, 253
εμπειρική διόρθωση, 157
κατανομή, 205- 209
στατιστικός τελεστής, 216, 296
παράδοξο, 137-138

Δ (D)

Δέλτα:
Dirac, 52, 135, 166, 232, 328
Kronecker, 29, 166
Δεξαμενή:
θερμότητας, 68, 173
ύλης και θερμότητας, 206
Διάγραμμα:
φάσεων, 98, 99, 282
τύπου Feynman, 184

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Διακρίσιμα σωματίδια, 43, 45, 135-137, 157, 195, 211
Διακυμάνσεις:
χβαντικές, 178, 245
στην κλασσική θερμοδυναμική, 91, 93, 97, 109
στη στατιστική θερμοδυναμική, 169-170, 208- 209, 239
Διάσταση:
κρίσιμη, 279
παραμέτρου τάξεως, 239, 243
χώρου των θέσεων, 239, 243, 263, 279
Διαταρακτική:
απόδειξη εξίσωσης Master, 313
δράση, 112
θεωρία, 113
Διαταρακτικό ανάπτυγμα, 183-185
Διατήρηση:
ενέργειας, 151
μάζας, 51
μέσης ενέργειας, 185
ορμής, 287, 328
πιθανότητας, 185
Διατηρητικό σύστημα, 25
Διάφραγμα, 137
αδιαβατικό, 57
διαθερμικό, 58, 205
πορώδες, 58, 205, 225
χρονοεξαρτώμενο,129
Διάχυση, 49
γνήσια, 48
στατιστική, 115
Διεγερμένες καταστάσεις, 152, 225, 287
Διόρθωση Gibbs, 157
Δισδιάστατο τετραγωνικό μοντέλο Ising, 254- 261
θερμοχρασιακό ανάπτυγμα, 254-257
κρίσιμη θερμοκρασία, 257- 261
συνάρτηση επιμερισμού, 254
Δυαδικό πλέγμα, 258
Δυνάμεις ανταλλαγής, 237
Δυναμική ενέργεια, 26
μαγνητική, 32
Δυναμική μεταβλητή, 23
χβαντική, 34
χβαντικού πεδίου, 222
κλασσική, 28
Δυναμικό:
ανυσματικό, 159
βαθμωτό, 159
εξωτερικό, 318
Lennard-Jones, 203
μεγάλο, 84, 208
στατιστικό, 196, 226
τετραδύναμο, 188-189

de Broglie (θερμικό μήκος κύματος), 158, 195, 214
Debye:
ενέργεια, 304
θερμοκρασία, 168
κρυσταλλικό μοντέλο, 164
προσέγγιση, 167
συχνότητα, 165, 294
Dirac (συνάρτηση), 52, 135, 166, 232, 328
Dirichlet (συνοριακές συνθήκες), 51, 133
Dulong-Petit (νόμος), 168

E
Ehrenfest (θεώρημα), 40

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Einstein (κρυσταλλικό μοντέλο), 138-146
εξαναγκασμένες μεταπτώσεις, 221- 223
Εκτατική μεταβλητή, 62
Εκτατικότητα, 62:
στατιστικής ελεύθερης ενέργειας, 157
στατιστικής εντροπίας, 130
Εκφυλισμός στάθμης, 35, 36
σπιν, 37,157
Ελεύθερη ενέργεια, 238, 253
Gibbs, 63, 84, 100, 152, 248
Gibbs ανά πλεγματική θέση, 260
Helmholtz, 80, 82, 151, 157, 164
Landau, 272- 274, 278
Ενέργεια:
Coulomb, 237
διατήρηση, 151
Debye, 304
εσωτερική, 64, 79
ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, 160
κβαντισμένη, 31
ολική, 24
συνοχής κρυστάλλου, 164
στατιστική μέση τιμή, 153, 165, 169, 199, 208
Fermi, 216, 230, 293
Ενθαλπία, 67, 83
Εντατική μεταβλητή, 62
Εντροπία:
ανά σωματίδιο, 100
κλασσική θερμοδυναμική, 74-76, 90-97
μεγιστοποίηση, 185-186, 207
στατιστική, 128-129, 151, 208, 229
τύπος Boltzmann, 129, 147
Εξαέρωση, 98, 99, 101
Εξαναγκασμένη:
απορρόφηση, 223
εκπομπή, 223
μετάπτωση Einstein, 221-223
Εξάχνωση, 98
Εξίσωση:
αυτοσυνεπής, 303-304
Bernoulli, 218, 229, 230
Bloch, 177, 182
Clausius- Clapeyron, 100
Gibbs- Duheim, 79
διάχυσης, 48, 116
θεμελιώδης θερμοδυναμική, 78-79
ιδιοτιμών, 29, 37, 45, 112
καταστατική, 63, 67, 79, 137, 203, 204
κίνησης, 141
κυματική, 143, 165
Master, 34, 111--112, 150-151, 313
Maxwell, 159
ολοκληρωτική, 183
συνέχειας, 50
Sackur-Tetrode, 138, 158, 214
Schrödinger, 29, 35, 39, 210
υπερβατική, 264
Van der Waals, 271
Χάμιλτον, 24
χάσματος, 304
Επαλληλία κυμάτων, 161
Επιδεκτικότητα:
αδιαβατική, 86
ισόθερμη, 86, 241
στο μοντέλο Landau, 276
Επικαμπύλιο ολοκλήρωμα, 74
Επιφάνεια Fermi, 231, 294
Έργο, 64, 65, 69
μέγιστο, 82

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εργοδικότητα, 113
Εσωτερική παράμετρος, 82
Ευστάθεια:
γεωμετρική αναπαράσταση, 95- 97
θερμική, 95
μαγνητική, 105
μηχανική, 95, 101
συνθήκες, 82, 91- 97
Euler:
αθροιστικός τύπος, 54
θεώρημα, 62

Z
Ζεύγη Cooper, 292, 294
Ζεύξη:
αδιάστατη, 249, 252
ζευγών Cooper, 294
σταθερά *tns*, 244, 262, 277

H
Heisenberg:
αρχή της αβεβαιότητας, 41- 42, 109, 178
μοντέλο, 4, 244, 245, 268
Helmholtz:
αναπαράσταση, 80
ελεύθερη ενέργεια, 80, 82
Hilbert (χώρος), 28, 33, 39
Ηλεκτρική αντίσταση, 291
Ηλεκτρικό πεδίο, 159
Ηλεκτροδυναμική, 159-162
Ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα:
κανονική, 231-233, 295
υπεραγώγιμη, 291- 295
Ηλεκτρόνιο, 175
αγωγιμότητας, 231, 293
ατομικών φλοιών, 237
Bloch, 293
ελεύθερο, 35
σε πλεγματική θέση, 244

Ημι-εργοδικότητα, 126
Ημικύματα, 142
Ημιστατική μεταβολή, 58, 129
απειροστή, 153
θεωρία διαταραχών, 153
Ημισωματίδια, 144
ενεργειακό χάσμα, 292
περιστρεφόνια, 284
φάσμα διαγέρσεως, 282, 289
Ηχητικό κύμα, 139, 165
διαμήκες, 140, 166
εγκάρσιο, 140, 166

Θ
Θεμελιώδης θερμοδυναμική εξίσωση, 78-79
Θερμιδική εξίσωση κατάστασης, 221
Θερμική:
αλληλεπίδραση, 111
μηχανή, 69
Θερμική συνάρτηση Green, 182
δέσμιο σωματίδιο, 182
ελεύθερο σωματίδιο, 182
Θερμικό:
μήκος κύματος de Broglie, 158, 195, 214
περιβάλλον, 148
στατιστικό βάρος, 178
σύστημα, 147-189

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φως, 159-164
Θερμικό σωματίδιο
δέσμιο, 182, 188-189
ελεύθερο, 177-179
Θερμοδυναμική:
ισορροπία, 21, 54, 56-63, 113, 128, 113, 224
κλασσική, 49, 56-103
στατιστική, 49, 113, 127, 128, 151-153
Θερμοδυναμικό:
δυναμικό, 79- 85
όριο, 78, 248
τετράγωνο, 85
Θερμοκρασία, 21, 209
άπειρη, 177
αρνητική, 132
Debye, 168
κλασσική θερμοδυναμική, 63, 90, 95
μετατροπής φάσεως, 98
στατιστική, 130
Fermi, 231
Θερμοκρασιακό ανάπτυγμα, 254-257
Θερμότητα, 64, 66, 69
Θερμοχωρητικότητα:
διατομικού αερίου, 201- 202
ειδική, 201, 241, 282, 291
θεωρία BCS, 295
κλασσική θερμοδυναμική, 67, 100
μοντέλο Ising, 248
μοντέλο Landau, 276
στατιστική θερμοδυναμική, 132, 165, 167
τελείου κβαντικού αερίου, 219, 229-230, 231- 233
Θεώρημα:
Bogoliubov, 186
γενικευμένης ισοκατανομής, 198-199
γραμμικής απόκρισης, 170
Carnot, 71
Clausius, 75
Ehrenfest, 40
Euler, 62
Gauss, 202
ισοκατανομής της ενέργειας, 199
ισοπιθανότητας, 123
ισχυρότητας, 200
ολοκληρωτικών υπολοίπων, 121, 316
συνέλιξης, 317
Θεωρία:
Landau, 106, 271- 279
μέσου πεδίου, 261- 271
ΘΙ : Θερμοδυναμική Ισορροπία

I
Ιακωβιανή ορίζουσα, 88, 94, 328
Ιδανικό αέριο:
κβαντική μηχανική, 45
κλασσική θερμοδυναμική, 67
κλασσικό όριο, 191-196
Ιδανικά κβαντικά συστήματα, 210 -220
Ιδανικός κρύσταλλος:
απομονωμένος, 131-132
θερμικός, 153-156
Ιδιοάνυσμα:
ενέργειας, 29
σπιν, 34
Ιδιοκατάσταση, 37
ενέργειας, 29, 125, 144
ορμής, 318
σπιν, 33

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ιδιοσυνάρτηση, 37, 46:
μονοσωματιδιακή, 46
τελεστή κινητικής ενέργειας, 191
Ιδιοσυχνότητα ταλαντωτή, 144
Ιδιοτιμές, 37
αριθμοτελεστή, 207, 300
ενέργειας, 29, 36, 300
πίνακα, 118, 120
πίνακα μεταφοράς, 253
σπιν, 33
Ising (μοντέλο), 244- 261
Ισοπιθανότητα, 123-124, 177
Ισορροπία:
γεωμετρική αναπαράσταση, 95- 97
μόνιμη κατάσταση, 30, 122
στατιστικομηχανική, 129-130, 148
συνθήκες, 90 -91
Ισοτοπικό αποτέλεσμα, 308
Ισχυρότητα, 200
ανάπτυγμα, 218
ιδανικού αερίου, 202- 203
πραγματικού αερίου, 203- 204
Ίχνος τελεστή, 174

K

Καθίζηση, 50
Κανόνας αντιστοιχίας Bohr, 23
Κανονικές συντεταγμένες, 139
Κανονική:
κατανομή, 148
συλλογή, 149
Κανονικός:
τελεστής πυκνότητας, 174-176
τρόπος ταλάντωσης, 139
μετασχηματισμός, 142, 288, 299
Καρτεσιανός χώρος, 25, 33
Κατανομή:
Boltzman, 147-151
Gibbs, 205- 209
κανονική, 148
μεγαλοκανονική, 207
μικροκανονική, 125-127
ομοιόμορφη, 54, 124
σταθερή, 122
Κατασκευή Maxwell, 93
Κατάσταση κενού, 223, 319, 324
Καταστατική:
εξίσωση, 63, 67, 79, 137, 203, 204, 214, 216- 218
επιφάνεια, 99, 104, 105
μεταβλητή, 59
Κβαντικές διορθώσεις τελείου κλασσικού αερίου, 196
Κβαντική:
θεωρία Bogoliubov, 284- 291
στατιστική θεωρία BCS, 294-309
Κβαντική μηχανική, 28- 46, 154
αρμονική προσέγγιση, 143-144
γνήσια κβαντική κατάσταση, 173
Κβαντική στατιστική:
και (αντι)μεταθετικές σχέσεις, 323
προσέγγιση Einstein, 144-146
τύπος του Planck, 163
Κβαντικό μοντέλο Heisenberg, 244
Κβαντικοί αριθμοί, 37
διέγερσης ταλαντωτή, 144, 162
μαγνητικοί του σπιν, 154
μεταφορικής κίνησης, 156
πλήρες σύνολο, 38, 43, 45
συλλογικός δείκτης των, 125

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τελείου κβαντικού αερίου, 192
Κβάντωση:
ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, 162
πεδίου (δεύτερη), 223, 329
σωματιδίου (πρώτη), 223, 329
Kelvin:
διατύπωση Β΄ θερμοδυναμικού νόμου, 68
θερμοκρασιακή κλίμακα, 73
Κινηματικό κριτήριο Landau, 281- 284
Κίνηση Brown, 91, 109, 115
Κλασσική:
ηλεκτροδυναμική, 159-162
θερμοδυναμική, 49, 56-103
μηχανική, 24- 28, 138-143
στατιστική μηχανική, 191- 203
περιοχή, 158
Κλασσικό αέριο:
τέλειο, 133-137
Κλασσικό:
άνυσμα σπιν, 245
μοντέλο Heisenberg, 4, 245
Κλασσικό όριο, 156, 197
κβαντικής στατιστικής, 213
συνάρτησης επιμερισμού, 191-198
Κρίσιμα:
μεγέθη υπεραγωγιμότητας, 304-309
φαινόμενα, 237- 279
Κρίσιμη:
διάσταση, 279
ειδική μαγνήτιση, 241
θερμοκρασία, 226, 239, 257- 261, 291, 305
συνδεμένη συνάρτηση συσχετισμού, 241
ταχύτητα, 284
Κρίσιμο σημείο, 98, 99, 226
Curie, 237
Κρίσιμοι εκθέτες, 241- 242, 276, 309
Κριτήριο:
ευστάθειας, 91- 94
κλασσικό, 157, 195
Kronecker (δέλτα), 29, 166
Κρύσταλλος:
Einstein, 138-146
μονοδιάστατος πολυατομικός, 140
τριατομικός, 140
Κύματα:
ηλεκτρομαγνητικά, 161
ελαστικά, 139, 140, 165
μονοχρωματικά, 161
Κυματάνυσμα:
κβαντικό, 134, 304
κλασσικό, 160
Κυματαριθμός, 142, 163
Κυματοπακέτο, 158, 178
Κυματοσυνάρτηση, 28, 318

Λ (L)
Λανθάνουσα θερμότητα, 98, 101
Λουτρό θερμότητας, 148, 150, 178
Λεπτο-ισορροπία:
απομονωμένου συστήματος, 127
θερμικού συστήματος, 151, 221

Lagrange (πολλαπλασιαστής), 185, 207
Landau (θεωρία), 106, 271- 279
Lande (παράγοντας), 154
Langevin (συνάρτηση), 156
Laplace (μετασχηματισμός), 315- 318
Laser, 223-224

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Le Chatelier (αξίωμα), 91
Legendre (μετασχηματισμός), 80, 81
Lennard-Jones (δυναμικό), 203
Lorentz-Heaviside (σύστημα μονάδων), 159

M
Μαγνήτης ομοιόμορφης αλληλεπίδρασης, 277- 279
Μαγνητική:
αλυσίδα Ising, 246- 251
ροπή, 32, 153, 156
Μαγνητικό:
δίπολο, 131
θερμικό σύστημα, 152
πεδίο, 28, 32, 85, 106, 131, 153, 159, 248, 251
Μαγνητικό υλικό, 85, 237
Μαγνητικός δακτύλιος Ising, 251- 254
αυθόρμητη μαγνήτιση, 253- 254
εξωτερικό πεδίο, 251
πίνακας μεταφοράς, 251- 252
Χαμιλτόνια, 251
Μαγνήτιση, 237
αυθόρμητη, 253, 274
ειδική, 241, 253, 264
κλασσική θερμοδυναμική, 85, 104, 106
μέγιστη ολική, 155
στατιστική μέση τιμή, 155, 274
Μαγνητόνη Bohr, 33, 154, 237
Μάζα:
μορίου, 25, 28, 50
ολική, 117
Μακροκατάσταση, 21, 48, 109, 125, 148, 206
Μακροσκοπική περιγραφή, 19, 47-103
κλειστή, 48
Μακροσκοπικότητα, 225, 287
Μακροσκοπικό όριο, 136, 149, 204, 213
Master (εξίσωση):
απομονωμένου συστήματος, 34, 111-122
θερμικού συστήματος, 150-151, 224
Maxwell, 20
εξισώσεις, 159
κατασκευή, 93
σχέσεις, 85- 86, 89
Maxwell- Boltzmann (βλέπε Στατιστική MB),
MB : Maxwell- Boltzmann
Μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού, 205- 207
αερίου MB, 213
ιδανικού αερίου, 210
Μεγάλο δυναμικό:
κλασσική θερμοδυναμική, 84
στατιστική θερμοδυναμική, 208
Μεγαλοκανονική:
κατανομή, 207
συλλογή, 207
Μεγαλοκανονικός τελεστής πυκνότητας, 296
Μέθοδος:
Cramer, 118
διαχωρισμού μεταβλητών, 32, 45, 160, 178
μεταβλητική, 266- 269
σαγματοειδής, 273
Μείγμα:
καταστάσεων, 173
φάσεων, 99, 104
Μεικτές διακυμάνσεις, 209

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μελάνης μόριο, 51- 53, 115-117
Μέση κίνηση, 40
Μέση τετραγωνική απόκλιση, 169
Μέση τιμή:
  κβαντική, 40
  στατιστική, 126, 149, 207
  χρονική, 126
Μέσο:
  δυναμικό, 270
  μοριακό πεδίο, 262
Μέσος όρος:
  αριθμού ημισωματιδίων, 301- 303
  μεγαλοκανονικός, 296
  κβαντικός, 40
  στατιστικός, 126
  χρονικός, 126
Μεταβλητική:
  διατύπωση Β΄ θερμοδυναμικού νόμου, 82, 273
  προσέγγιση, 185-189, 266- 269
Μεταβολή:
  αδιαβατική, 220
  αντιστρεπτή, 58
  ημιστατική, 58, 129, 153
Μεταθετικές σχέσεις, 286, 323
Μεταπτώσεις:
  απομονωμένου συστήματος, 205, 112, 150
  αυθόρμητες, 222
  εξαναγκασμένες, 221- 223
  θερμικού συστήματος, 150
Μετασταθής κατάσταση, 93, 132
Μετασχηματισμός:
  αμφίδρομος Laplace, 315
  βαθμίδας, 159
  Bogoliubov, 288
  Fourier, 31, 116, 141, 290, 315, 328
  Hubbard, 277
  κανονικός, 142, 288, 299
  κλίμακας, 239, 240
  Laplace, 117, 149, 315-318
  Legendre, 80, 81
  ομοιότητας, 120, 139, 253
  συντεταγμένων, 120
Μετατροπή φάσεως:
  κλασσική θερμοδυναμική, 97-106
  πρώτης τάξεως, 98, 229
  σιδηρομαγνητικό υλικό, 103-106
  συμπύκνωση Bose, 226, 229
  συνεχής, 98, 237, 271
  τυπικό ρευστό, 97- 103
Μέτρηση, 314
  κβαντική, 37- 39
  κλασσική, 27
  πλήρης, 28, 38
  ταυτόχρονη, 38
Μήκος συσχετισμού, 238, 241, 251
Μηχανή:
  Carnot, 69-71, 72
  θερμική, 69
Μηχανικό ανάλογο, 91, 238
Μιγαδική:
  μεταβλητή, 149, 316
  συνάρτηση, 29
Μιγαδικό ολοκλήρωμα, 121, 136, 316
Μιγαδικός αριθμός, 141
Μικροκανονική:
  κατανομή, 125-127
  συλλογή, 126
Μικροκανονικός τελεστής πυκνότητας, 176

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μικροκατάσταση, 23, 110
ανοικτού συστήματος, 206
αντισυμμετρική, 44
ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, 162
θερμικού συστήματος, 147, 149
ιδανικού παραμαγνήτη, 153
κβαντική, 28, 45, 125
κλασσική, 24
προσιτή, 126
πυκνότητα μικροκαταστάσεων, 149
συμμετρική, 44
φυσικά διακρίσιμη, 193
Μικροσκοπική:
αντιστρεψιμότητα, 127, 222
περιγραφή, 19, 23- 46
Μονοδιάστατο πρόβλημα:
αρμονικός κρύσταλλος, 140
διάχυση, 51- 53
ελαστικό μέσο, 143
Heisenberg, 245
Ising, 246- 254
κβαντική μηχανική, 30, 41
κλασσική μηχανική, 26
στη μεταβλητική προσέγγιση, 188-189
Μονοσωματιδιακή:
ιδιοσυνάρτηση, 46
κατάσταση, 210, 213
Μονοσωματιδιακό φάσμα, 144
Μοντέλο:
Debye, 164-168
Einstein, 138-146, 167
Heisenberg, 4, 244, 268
Μοντέλο Ising, 244- 261
αυθόρμητη μαγνήτιση, 253- 254
δισδιάστατο, 254- 261
μονοδιάστατο, 246- 254
παράμετρος τάξεως, 245
συνάρτηση επιμερισμού, 247, 252
συναρτήσεις συσχετισμού, 249- 251
Χαμιλτόνια, 245, 246, 248, 262
Μοριακό χάος (υπόθεση), 110
Μορφοκλασματική δομή (fractal), 239
Μπογκολόνια, 299
σχέση διασποράς
Μποζόνια, 43- 46, 144, 192, 196
διατηρούμενου αριθμού 224- 230
τέλειο κβαντικό αέριο, 220- 230

N
Νεύτωνας, 24, 25
Neumann (συνοριακές συνθήκες), 51
Νόμος:
δεύτερος θερμοδυναμικός, 67-76, 153
Debye T^3, 168
Dulong- Petit, 168, 200
μηδενικός θερμοδυναμικός, 63, 130
πρώτος θερμοδυναμικός, 64- 67, 95, 152
Stefan-Boltzmann, 164
τρίτος θερμοδυναμικός, 77-78, 219- 220
Fick, 51

O
Όγκος, 21
σφαίρας στο χώρο των ορμών, 134
Ολοκλήρωμα:
Bromwich, 121
επικαμπύλιο, 74
μιγαδικό, 121, 136
συναρτησιακό, 179-181
Ολοκληρωτική εξίσωση, 183

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ολοκληρωτικός τύπος Fourier, 315
Ορθογωνιότητα ιδιοκαταστάσεων, 318
Ορίζουσα, 118, 123
  Ιακωβιανή, 88, 94, 328
  Slater, 192
  χαρακτηριστική, 300
Όριο:
  θερμοδυναμικό, 78
  μακροσκοπικό, 135
  συνεχούς μέσου, 143

Π (P)
Παγκόσμιος λόγος, 309
Παγκοσμιότητα, 240, 242- 244
  κατηγορίες, 243
Παράγοντας, Lande, 154
Παράδοξο Gibbs, 137-138
Παραμαγνητικός κρύσταλλος, 131-132
Παραμένουσα, 192
Παράμετρος τάξεως, 99, 104, 245, 305, 308
  χάσματος, 284
Πείραμα Feynman δύο οπών, 314
Περιβάλλον:
  ανοικτού συστήματος, 205
  θερμικού συστήματος, 147
Περιοδικές συνοριακές συνθήκες, 134, 140, 156, 160, 191
Περιοδική κίνηση, 27
Περιοχή Weiss, 238
Περιστρεφόνια, 284
Πίεση, 21, 83, 91
  απολύτου μηδενός, 230- 231
  κλασσικού ρευστού, 270
  στατιστική, 130, 153, 202, 208, 214, 228
Πιθανότητα, 20, 21, 110
  ανά μονάδα χρόνου, 112
  διατήρηση, 113, 117
  έμφυτο πλάτος, 178
  κατάληψης, 112, 213, 231, 313
  κατανομής Boltzmann, 147-151
  κατανομής Gibbs, 205- 209
  κροσσοί συμβολής, 112, 314
  μετάβασης, 184
  μικροκανονικής κατανομής, 125-127
  ολικό πλάτος, 178
  πλάτος, 29, 38, 39, 112
  πυκνότητα, 29
Πίνακας:
  αλληλεπίδρασης, 327
  ανάστροφος, 120, 138
  γνήσια διαγώνια επικεντρωμένος, 120
  διαγώνιος, 120, 139
  δομής, 139
  εργοδικός, 113, 119, 122
  Ερμιτιανός, 118
  θετικά ορισμένος, 139
  μεταπτώσεων, 119, 122
  μεταφοράς, 251- 252
  μοναδιαίος, 118
  μοναδιακός, 299
  ορθογώνιος, 139
  Pauli, 33, 175, 244
  πυκνότητας, 175
  συμμετρικός, 119
ΠΚΛΑ: Πραγματικό Κλασσικό Αέριο
Πληρότητα:
  μικροκαταστάσεων, 318
  συνθήκες, 59, 79, 80, 84
Πληροφορία, 20, 21, 23

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και εντροπία, 128
μέγιστη χβαντική, 46
μέγιστη κλασσική, 24
Πολλαπλασιαστής Lagrange, 185, 207
Πολυώνυμο χαρακτηριστικό, 119
Πόλωση:
εγκάρσιου κύματος, 161
ηλεκτρική, 65
φωτονίου, 221
Πραγματικό:
αέριο, 197
υγρό He^4, 287
Πραγματικό χβαντικό ρευστό, 281
Πραγματικό κλασσικό αέριο:
ισχυρότητα, 203
καταστατική εξίσωση, 204
συνάρτηση επιμερισμού, 198
Πρόβλημα:
ιδιοτιμών, 29, 33, 129, 154
μονοδιάστατο, 26, 30, 41, 51, 115
N σωμάτων, 19, 142, 262
συνδυαστικό, 131, 145
Προσέγγιση:
αντίστροφη θερμοκρασιακή, 245
αρμονική, 138–143
αυτοσυνεπής, 261-266
βέλτιστη, 187
Debye, 167
μακροσκοπική, 135
μεταβλητική, 185-189
Stirling, 132
Προσομοίωση, 238
Πρότυπο σύστημα:
χβαντικό, 28
κλασσικό, 23
Πτητικότητα, 207, 218, 228
Πυκνότητα:
καταστάσεων, 134, 232, 304
κλασσικής πιθανότητας, 198
μάζας, 48, 50, 52, 55
ρεύματος, 159
φορτίου, 159

Pauli:
απαγορευτική αρχή, 44, 46, 196, 212, 230, 237, 325
εξίσωση Master, 113
πίνακες, 33, 244
Planck:
διατύπωση Β΄ θερμοδυναμικού νόμου, 76, 129
σταθερά, 23, 314
ταλαντωτής, 163, 221
τύπος του, 164, 221

P (R)
Ρεζερβουάρ (δεξαμενή):
θερμότητας, 68, 148
ύλης και θερμότητας, 206
Ρευστό:
απλό, 57- 59, 73, 125, 241
κλασσικό, 269- 271
Ροπή αδράνειας μορίου, 201

Rieman (σειρά), 226, 228

Σ (S)
Σημείο λ, 281, 282
Σειρά:
Fourier, 51

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Riemann, 226, 228
Σιδηρομαγνητικό υλικό BMT, 103-106, 241
Σπιν, 28, 32, 114, 131, 154
δυαδικού πλέγματος, 258
μήκος συσχετισμού, 239
σιδηρομαγνητισμός, 238
και στατιστική, 44
τελεστής, 153
Σταγόνα μελάνης, 49, 51
Σταθερά:
αερίων, 67
Boltzmann, 67, 128
ζεύξεως, 244
ισοπιθανότητας, 125
κανονικοποίησης, 30
παγκόσμια, 308
πλέγματος, 141
Planck, 23, 42
Στατιστικές διακυμάνσεις:
ανοικτού συστήματος, 208- 209
θερμικού συστήματος, 169-173
Στατιστική:
ανεξαρτησία, 129, 149, 213
άπωση- έλξη, 196
BE, 44, 212
ελεύθερη ενέργεια Gibbs, 152
ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, 151
εντροπία, 128-129
θερμοδυναμική, 49, 128-130
θερμοκρασία, 130
MB, 138, 157-158, 196, 211- 212
μέση τιμή, 126, 149, 175, 207
πίεση, 130
και σπιν, 44
FD, 44, 212
Στατιστική θερμοδυναμική, 49
ανοικτού συστήματος, 208
απομονωμένου συστήματος, 128-130
θερμικού συστήματος 151-153
τελείου κβαντικού αερίου, 227-230, 230- 233
Στατιστική μέθοδος:
ανάλυσης ανοικτού συστήματος, 205
ανάλυσης θερμικού συστήματος, 148
θεμελίωση, 109-124
Στατιστικό βάρος:
θερμικό, 178
ιδανικού κρυστάλλου, 131
κρυστάλλου Einstein, 145
μακροκατάστασης, 125
μοναδικού αερίου, 132-135
περιβάλλοντος, 147, 206
τελείου ημικλασσικού αερίου, 137
τελείου κλασσικού αερίου, 133
Στατιστικό:
δυναμικό, 196, 213, 226
μείγμα καταστάσεων, 173
χημικό δυναμικό, 130
Στατιστικός:
παράγοντας, 211, 212
τελεστής Boltzmann, 176-179
τελεστής Gibbs, 216, 296
Στοχαστική:
υπόθεση, 110
χρονική εξέλιξη, 111- 117, 128
Στροφορμή, 28, 140, 237
Συζυγής:
εξίσωση, 40
μεταβλητή, 59
Συλλογή:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αντιπροσωπευτική, 126
κανονική, 149
μεγαλοκανονική, 207
μικροκανονική, 126
Συλλογική ταλάντωση, 140
Συμβιβαστά φυσικά μεγέθη, 38, 43
Συμβολή πιθανοτήτων, 112
Συμμετρία:
και αυθόρμητη μαγνήτιση, 274- 276
αφανής, 238
περιστροφική, 238
Συμμετρική μικροκατάσταση, 44
Συμπιεστότητα:
αδιαβατική, 86
ισόθερμη, 86, 241
Συμπύκνωση, Bose, 225-227
Συνάρτηση:
μη αναλυτική, 227
απόκρισης, 86-89
Brillouin, 155
γάμμα, 217
γεννήτρια αριθμών Bernoulli, 307
γεννήτρια συσχετισμών, 172
Green, 182
Dirac, 52, 135, 328
Heaviside, 182
Langevin, 156
μιγαδική, 299
ομαλή, 232
συσχετισμού, 172
χάσματος, 298, 301- 304
Συνάρτηση επιμερισμού, 147-149, 176
διαμορφωτική, 269
δυαδικού πλέγματος Ising, 258
ελεύθερου μορίου, 156
ιδανικού παραμαγνήτη, 154
κλασσικό όριο, 191-198
κλασσικού ρευστού, 269-271
κρυστάλλου Debye, 164-168
μεγάλη, 205- 207, 322
μοντέλου Ising, 247, 252, 254
ομοιόμορφου μαγνήτη, 277
περιορισμένη, 272
πραγματικού αερίου, 198
ταλαντωτή Planck, 163
τελείου ημικλασσικού αερίου, 157, 196
τελείου κλασσικού αερίου, 157
τροποποιημένη, 170, 249
Συναρτησιακό ολοκλήρωμα, 179-181
δέσμιο θερμικό σωματίδιο, 184
ελεύθερο θερμικό σωματίδιο, 181
Συνδεμένη συνάρτηση συσχετισμού, 172, 173
σπιν, 239
Συνεχές μέσο, 48, 50, 165
Συνθήκη:
διατήρησης πιθανότητας, 117
εγκαρσιότητας, 160
κανονικοποίησης ιδιοσυχνοτήτων, 165
Σύνολο ιδιοσυναρτήσεων :
ορθοκανονικό, 37
πλήρες, 37, 112
Συνοριακές συνθήκες:
ανεξαρτησία από, 135, 253
Dirichlet, 32, 133
Neumann, 51
περιοδικές, 134, 140, 156, 160, 191
Συντελεστής:
αποδόσεως θερμικής μηχανής, 69, 71
διάχυσης, 49, 116

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

θερμικής διαστολής, 86
θερμικής μεταβολής μαγνήτισης, 86
Fourier, 52
Συντηρητικό σύστημα, 25, 26, 29
Συνύπαρξη φάσεων, 98, 104
Σύστημα:
ανοικτό, 58, 84, 205- 233
απομονωμένο, 57, 111, 122, 125-146, 147
βαρυτικό, 78
δύο καταστάσεων, 113-115
εργοδικό, 122
ηρεμίας, 283
θερμικό, 58, 147-189
κανονικό, 78
μονάδων Lorentz-Heaviside, 159
στοχαστικό, 224
σύνθετο, 148, 206
τυπικό BMT, 103-106
τυπικό PVT, 97-103
Συσχετισμοί στατιστικοί
θερμικού συστήματος, 169-173
μακράς εμβέλειας, 239
Συχνότητα:
ανακανονικοποιημένη, 142
Debye, 165, 294
Einstein, 144, 145
κυκλική, 140, 142
χαρακτηριστική, 139
Σχέσεις:
αντιμεταθετικές, 295
Maxwell, 85- 86, 89
μεταθετικές, 286
Σχέση διασποράς:
ημισωματιδίων He II, 289
θεωρία BCS, 294-301
μη σχετικιστική, 218
σωματιδιακού τύπου, 290
υπερσχετικιστική, 218
φωνονικός κλάδος, 289
Σχετική διακύμανση ενέργειας, 170

Sackur-Tetrode (εξίσωση), 138, 158, 214
Schrödinger :
εξίσωση, 29, 35, 39, 210
ταλαντωτής, 163
Slater (ορίζουσα), 192
Stefan-Boltzmann (νόμος), 164
Stirling (προσέγγιση), 132
Schwartz (ανισότητα), 209

T
Ταλαντώσεις αλληλοεξαρτώμενες, 138
Ταλαντωτής:
Planck, 163, 221
Schrödinger, 163
Τάξη:
μακράς εμβέλειας, 238
παράμετρος, 99, 104, 245, 305, 308
Ταυτοτικά σωματίδια, 43- 46, 191, 210, 322- 329
Ταχύτητα:
ηχητικού κύματος, 143
μορίου, 25
ροής, 50
Τέλειο διαφορικό, 59
συνθήκες πληρότητας, 59, 79, 80, 84
Τέλειο ημικλασσικό αέριο, 137-138, 157-158
ως ανοικτό σύστημα, 211, 213- 214
ισχυρότητα, 202-203
καταστατική εξίσωση, 203

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τέλειο κβαντικό αέριο, 191, 214- 220
καταστατική εξίσωση, 216- 218
μέσος αριθμός κατάληψης, 215- 216
μποζονίων, 220- 230, 284
τρίτος θερμοδυναμικός νόμος, 219- 220
σε υψηλές θερμοκρασίες, 218- 219
φερμιονίων, 230- 233
Τέλειο κλασσικό αέριο:
απομονωμένο, 133-137
ισχυρότητα, 202- 203
θερμικό, 156-158
καταστατική εξίσωση, 203
Τελεστής:
αδιατάρακτος, 313
αλληλεπίδρασης, 285
αναπαράσταση, 174
γραμμικός, 29, 37
διαγώνιος, 33
δημιουργίας- καταστροφής, 188, 284, 294,
319, 323-326
Ερμιτιανός, 29, 37, 207
Ερμιτιανός συζυγής, 320, 326
ίχνος, 174
κινητικής ενέργειας, 191, 210
μοναδιαίος, 179
μονοσωματιδιακός, 318
πεδιακός, 320, 326
προβολικός, 318
πυκνότητας,174, 296, 298
σπιν, 33, 153
στατιστικός, 173-185, 216, 296
Χαμιλτόνιος, 29, 33
χρονικής εξέλιξης, 179
Τήξη, 98

ΤΚβΑ : Τέλειο Κβαντικό Αέριο
ΤΚΛΑ : Τέλειο Κλασσικό Αέριο
ΤΚΛΑ :Τέλειο ημικλασσικό αέριο
Τοίχωμα δοχείου, 25, 26, 202
Τριβή χωρίς απώλειες, 283
Τροχιά:
καταστατική, 126
σωματιδίου, 42, 43
φασικού χώρου, 25
Τύπος του Planck, 164, 221
Τυχαία μεταβλητή, 169
Τυχαίος περίπατος, 115
Τυχαιότητα φάσεων, 112, 313
Taylor:
ανάπτυγμα, 93, 138, 148, 206, 217, 232, 273
Thompson (κλίμακα θερμοκρασίας), 73

Υ (V)
Υπεραγωγιμότητα, 291-309
σύγκριση με υπερρευστότητα, 292
Υπεραγωγοί:
βαρέων ηλεκτρονίων, 309
κανονικοί, 291- 309
υψηλής θερμοκρασίας, 309
Υπερκάλυψη, 293
Υπερρευστότητα, 281- 291

Van der Waals (καταστατική εξίσωση), 93

Φ (F)
Φαινομενολογικές εξισώσεις, 48, 50- 51
Φαινομενολογική παράμετρος, 145
Φανταστική μονάδα, 29, 113
Φανταστικός χρόνος, 179

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Φάση:
αέρια, 99
He I, II, 281
κανονική 229, 291, 305
παραμαγνητική, 103, 238, 264
σιδηρομαγνητική, 103, 237, 264
συμπυκνωμένη, 229
υγρή, 99
υπεραγώγιμη, 291, 305
υπέρρευστη, 281
Φασικό διάγραμμα, 99, 104
Φάσμα ιδιοτιμών ενέργειας, 36, 134
Φερμιόνια, 43- 46, 192, 196
Φορμαλισμός δεύτερης κβάντωσης, 318-329
Φυσικό διαφορικό, 48
Φυσιολογικές παράμετροι, 57, 79, 80, 85
Φωνόνια, 144
Φωτόνια, 162, 220 -224
χημικό δυναμικό, 221
Φως θερμικό, 159-164

FD: Fermi-Dirac
Fermi
ενέργεια, 216, 230, 293
επιφάνεια, 231, 294
θερμοκρασία, 231
χρυσός κανόνας, 314
Fermi-Dirac (βλέπε Στατιστική FD)
Feynman:
διαγράμματα θερμικά, 184
πείραμα δύο οπών, 314
συναρτησιακό ολοκλήρωμα, 179-181, 184
Fick (νόμος), 51
Fourier :
μετασχηματισμός, 31, 116, 141
σειρά, 51
συντελεστής, 52

X
Χάμιλτον (εξισώσεις), 24, 25
Χαμιλτόνια, 23, 24, 45,103, 138, 140
διατομικού μορίου, 201
δοκιμαστική, 266, 269
ιδανικού συστήματος, 153
μοντέλου, Ising, 245, 246, 251
ομοιόμορφου μαγνήτη, 277
πραγματικού κλασσικού αερίου, 197
Χαμιλτόνιος τελεστής, 29, 33, 143
BCS, 296
ενεργός, 298
εναλλακτική πεδιακή μορφή, 327
κυρίαρχος, 112, 123
μεγάλος, 297
σιδηρομαγνήτη, 244
υγρού He^4, 285
Χαοτική:
ατάξία, 128
κίνηση μορίων, 49
Χαρακτηριστική:
εξίσωση, 253
συχνότητα, 139
Χαρακτηριστικό:
μήκος, 54
πολυώνυμο, 119
Χημική αντίδραση, 65
Χημικό δυναμικό, 209
κλασσική θερμοδυναμική, 58, 65, 84, 91
στατιστικό, 130, 132, 214
συμπύκνωση Bose, 225- 227
φωτονίων, 221

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Χρονική εξέλιξη:
ανάστροφη, 27, 55
δυναμική, 114
καταληκτική, 54- 55
κβαντική, 34, 39- 41, 114
περιοδική, 27, 30
στοχαστική, 111- 117, 128
Χρόνος χαλάρωσης, 21, 54, 114, 122, 132
Χρυσός κανόνας Fermi, 314
Χώρος:
διαθέσιμος ανά άτομο, 158
Hilbert, 28, 33, 39, 175, 319
Καρτεσιανός, 25, 33
κβαντικών αριθμών, 134
ορμών, 134, 135, 226
παραμετρικός, 59
φάσεων, 25, 26, 42. 195
Fock, 207, 210, 302, 319

Ψ
Ψυκτική μηχανή, 70

W
Weiss (περιοχή), 238

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

