

А.Қ.АХМЕТОВ

СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКА ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКА

АСТАНА
2006

ББК 22.317Я7

А94

Ш.Есенов атындағы Ақтау мемлекеттік университетінің
Ғылыми Кеңесінің шешімімен баспаға ұсынылған

Пікір жазғандар: Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университетінің
физика кафедрасы
Физика-математика ғылымдарының докторы, профессор
Б.М.Ысқақов
Философия ғылымдарының кандидаты, доцент А.Сарымсақов

А.Қ.Ахметов

А94 Статистикалық физика және термодинамика. Оқулық – Астана: «Фолиант» 2008.-174б.

ISBN 9965-719-01-2

Кітапта теориялық физика курсының негізгі бөлімдерінің бірі статистикалық физика және термодинамика пәні мемлекеттік стандартқа сай типтік бағдарлама бойынша баяндалған. Негізгі физикалық өрнектердің математикалық қорытулары беріліп, кейбір жекеленген күрделі физикалық құбылыстардың түсіндірулері келтірілген.

$A \frac{1604000000}{00(05) - 04}$

С

Ахметов А.Қ.

Мазмұны

Кіріспе	5
1 ТАРАУ. СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКА ПӘНІ, ОНЫҢ МАҚСАТТАРЫ, ӘДІСТЕРІ МЕН ӘДІСТЕМЕЛЕРІ	
§ 1. Статистикалық физика пәні және оның әдістері	7
§ 2. Феноменологиялық теориялар мен модельдер	8
2 ТАРАУ. ЫҚТИМАЛДЫҚТАР ТЕОРИЯСЫНЫҢ ЭЛЕМЕНТТЕРІ	
§ 1. Кездейсоқ шамалар мен уақиғалар. Ықтималдықтар ұғымы	10
§ 2. Ықтималдықтың қасиеттері. Ықтималдықтарды қосу мен көбейту	11
§ 3. Үлестіру функциясы. Кездейсоқ шамалардың орта мәні	13
§ 4. Кездейсоқ шамалардың үлестіру функциялары	15
3 ТАРАУ. ГАЗДАРДЫҢ ҚАРАПАЙЫМ МОЛЕКУЛА-КИНЕТИКАЛЫҚ ТЕОРИЯСЫ	
§ 1. Идеал газ моделі	21
§ 2. Жылулық тепе – теңдіктегі газ молекулаларының жылдамдық бойынша үлестіруі	22
§ 3. Максвелдің жылдамдық бойынша үлестіруінің абсолют температурамен байланысы	24
§ 4. Максвелл үлестіруіндегі газ молекулаларының сипаттамалық жылдамдықтары	27
§ 5. Идеал газ моделі мен нақты газ арасындағы сәйкестілікті бағалау	29
4 тарау. Тепе-теңдік емес күйдегі үрдістер теориясының элементтері	
§ 1. Молекуланың еркін жүру жолы. Тасымалдау құбылыстары	34
§ 2. Молекулалар шашырауының толық қимасы	36
§ 3. Бөлшектердің еркін жүру жолдарының үлестіруі	37
§ 4. Тұтқырлық және импульсті тасымалдау	39
5 ТАРАУ. КЛАССИКАЛЫҚ СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКАНЫҢ НЕГІЗГІ ҰҒЫМДАРЫ	
§ 1. Көп бөлшектерден тұратын жүйелерді механикалық тұрғыдан сипаттау	43
§ 2. Жүйенің термодинамикалық тепе-теңдігі. Макроскопиялық және микроскопиялық жүйелер	45
§ 3. Фазалық кеңістік. Жүйені фазалық кеңістікте кескіндеу	46
§ 4. Фазалық көлем элементі. Жүйенің фазалық кеңістікте болу ықтималдығы	47
§ 5. Фазалық көлемнің сақталуы жайындағы Лиувиль теоремасы	48
§ 6. Макроскопиялық шамалар-микроскопиялық айнымалылардың фазалық орта мәндері	50
6 ТАРАУ. КЛАССИКАЛЫҚ СТАТИСТИКАДАҒЫ ҮЛЕСТІРУЛЕР	
§ 1. Микроканондық үлестіру	53
§ 2. Канондық үлестіру	56
§ 3. Гиббстің канондық үлестіруінің қасиеттері	58
§ 4. Канондық үлестіру параметрлерінің физикалық мағынасы	60
§ 5. Энтропия және оның күйлер ықтималдығымен байланысы	62
§ 6. Максвелл-Больцман үлестіруі	64
§ 7. Үлкен канондық үлестіру	67
7 ТАРАУ. ӘСЕРЛЕСЕТІН БӨЛШЕКТЕР СТАТИСТИКАСЫ	
§ 1. Термодинамикалық функцияларды күй интегралы арқылы сипаттау	72
§ 2. Идеал газдың термодинамикалық функциялары және күй интегралы	73
§ 3. Әсерлесетін бөлшектер жүйесін статистикалық қарастыру	75
§ 4. Нақты газдың күй теңдеуін қорыту	77
§ 5. Сұйық кйдің статистикалық функциясы	81
§ 6. Диэлектриктердің статистикасы	83

8 ТАРАУ. КИНЕТИКАЛЫҚ ЭНЕРГИЯНЫҢ ЕРКІНДІК ДӘРЕЖЕЛЕРІ БОЙЫНША БІРҚАЛЫПТЫ ҮЛЕСТІРУІ

§ 1. Энергияның еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіруі жайындағы теорема	87
§ 2. Газдардың жылу сиымдылығының классикалық теориясы.	88
§ 3. Қатты денелердің жылу сиымдылығы.	90
§ 4. Статистикалық физика әдістерін тепе-теңдік қалыптағы сәуле шығаруға қолдану	91
§ 5. Классикалық электрондық газ теориясы	93

9 ТАРАУ. ФЛУКТУАЦИЯ ЖӘНЕ БРОУНДЫҚ ҚОЗҒАЛЫС

§ 1. Флуктуацияны есептеу әдістері. Флуктуацияның анықтамасы	9
§ 2. Негізгі термодинамикалық шамалардың флуктуациясы. Коррелляция	98
§ 3. Әр түрлі өлшеуіш құралдардың сезгіштігі	100
§ 4. Жарықтың молекулалық шашырауы	102
§ 5. Броундық қозғалыс	104
§ 6. Полимерлер статистикасы	106

10 ТАРАУ. СТАТИСТИКАЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА ЗАҢДАРЫ

§ 1. Макроскопиялық жүйелерді термодинамикалық шамалар арқылы сипаттау.	110
§ 2. Термодинамиканың бірінші бастамасы.	112
§ 3. Термодинамиканың екінші бастамасы және оның статистикалық мағынасы. Энтропия және еркін энергия.	115
§ 4. Термодинамиканың үшінші бастамасы	123

11 ТАРАУ. КВАНТТЫҚ СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКА.

§ 1. Кванттық жүйелер және олардың қасиеттері	127
§ 2. Кванттық жүйелерге статистикалық әдістерді қолдану ерекшеліктері.	128
§ 3. Больцманның ұяшықтар әдісі	131
§ 4. Кванттық жүйелердің статистикасы	133

12 ТАРАУ. ЖЕКЕЛЕНГЕН КВАНТТЫҚ ЖҮЙЕЛЕР

§ 1. Кванттық осциллятор және кванттық ротатор.	138
§ 2. Күйлердің қосындысы және осциллятор мен ротатордан тұратын жүйелердің ішкі энергиясы	141
§ 3. Газдардың жылу сиымдылығы. Сипаттамалық температуралар.	143
§ 4. Қатты денелердің жылу сиымдылығы. Дебай заңы.	147
§ 5. Тепе-теңдік қалыптағы сәуле шығару.	150

13 ТАРАУ. КВАНТТЫҚ СТАТИСТИКАЛАРДЫ ҚОЛДАНУ

§ 1. Бозе-Эйнштейн статистикасын бөлшектер жүйесін сипаттауға қолдану.	154
§ 2. Тепе-теңдікте сәуле шығару және фотондық газ.	157
§ 3. Ферми – Дирак статистикасын бөлшектер жүйесін сипаттауға пайдалану	159
§ 4. Металдардағы электрондық газ.	163
§ 5. Электрондық газдың магниттік қасиеттері	165
Әдебиеттер	169

Кіріспе

Жоғары оқу орындарында физика мамандығының оқу жоспарында ең күрделі пәндердің бірі – теориялық физика курсының «Статистикалық физика және термодинамика» бөлімі.

Статистикалық физика және термодинамика – болашақ маманның физикалық сауаттылығының негізгі құраушысы болып табылады. Бұл курсқа арналған орыс тілінде шыққан оқу әдебиеттері көп болғанмен, қазақ тілінде күні бүгінге дейін, әсіресе мемлекеттік стандартқа сәйкес келетін, қажет әдебиет жоқтың қасы.

Оқулық негізіне автордың Атырау және Ақтау мемлекеттік университеттерінде оқыған дәріс мәтіндері алынған.

Оқулықтың негізгі мақсаты студенттердің өте көп бөлшектерден тұратын жүйелердегі физикалық құбылыстар мен заңдарды дұрыс түсінуін қалыптастыру және осы пәннің әлемнің бірыңғай физикалық көріністегі орнын анықтау. Бұл классикалық университеттерде қалыптасқан теориялық физиканы оқыту дәстүріне сәйкес келеді, яғни пәннің тәжірибелік қосымшалары мен дербес сұрақтары арнайы курстарға ауыстырылып, бұл бағдарламаға енгізілген жоқ.

Оқулық негізінен университет студенттеріне бағытталғанмен ол техникалық жоғары оқу орындары студенттеріне де пайдалы болады деп ойлаймыз.

Курсты баяндау барысы термодинамика заңдарын статистикалық негіздеу мен әртүрлі физикалық жүйелердің күй функцияларын статистикалық әдістермен тағайындау арқылы жүргізілген. Яғни, статистикалық физика мен термодинамика бөлінбейтін, көп еркіндік дәрежелері бар бөлшектерден тұратын жүйелерді түсіндіруге арналған теория ретінде қарастырылады. Бұл термодинамика заңдары мен термодинамикалық функциялардың физикалық мағынасын көрнекі түсіндіруге, бұл заңдардың пайдалану шектерін анықтауға мүмкіндік береді.

Статистикалық физика және термодинамика курсы игеру үшін студенттер классикалық және кванттық механика курстарын университеттік бағдарлама деңгейінде өтуі қажет. Құбылыстарды зерттеуде термодинамика мен статистикалық физика курстарының арасында үлкен алшақтықтар да бар. Статистикалық физика материялық денені, оны құрайтын бөлшектердің қасиеттері мен қозғалысын құбылыстың ішкі микроскопиялық табиғатынан алынған мәліметтер арқылы анықтайды. Ал термодинамика болса құбылысты сипаттамалық түрде ғана, макроскопиялық мінездемелер негізінде түсіндіруге тырысады. Бірақ бұл екі әдіс бір-біріне қайшы келмейді, термодинамика заңдарын статистикалық физика әдістері арқылы негіздеуге болады. Жалпы, дербес термодинамика ғылымының болу себебінің өзі көптеген жағдайда дененің жиі құрылымына көңіл аудармай тағайындалатын заңдылықтардың жиі кездесуінде.

Тарихи түрде термодинамика заңдары статистикалық физикадан бұрын белгілі. Бірақ кейбір термодинамикалық заңдардың ықтималдық табиғаты, әсіресе термодинамиканың екінші заңының физикалық және философиялық тереңдігі жиырмасыншы ғасырдың басында ғана түсінікті болды.

Физика пәнінің болашақ маманы макроскопиялық жүйені сипаттаудың термодинамикалық және статистикалық әдістерін қатар меңгеруі қажет.

Ұсынылып отырған оқулық негізінен педагогикалық жоғары оқу орындарының физика-математика мамандығын таңдаған студенттерге арналған. Оқулықтың негізіне кезінде орыс тілінде шыққан, статистикалық физика курсына арналып жазылған классикалық оқулықтарға сүйеніп дайындалып, студенттерге оқылған мәтіндер мен практикалық сабақтарда ұсынылған есептер алынған. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі оқулық соңында келтірілді.

Курста статистикалық физиканың негізгі бөлімдерін, әсіресе канондық үлестірудің заңдарын түсіндіруге үлкен көңіл бөлінген. Бұл жекеленген жүйелерді зерттеуге бағытталған дербес статистикалық қосымшаларды, термодинамика заңдарын тағайындауды ортақ әдістемелік тұрғыдан қарастыруға мүмкіндік береді.

Осы мақсатта классикалық және кванттық статистикалық үлестірулер де қатар берілгенімен, кванттық қарастырудың дәлірек екендігі баса айтылған.

Сонымен қатар оқулықтың соңында студенттердің пәнді игеру деңгейін тексеру бағытында қазіргі уақытта кең қолданылатын тестік әдіске сәйкес келетін 200 сұрақтан тұратын тапсырмалар берілген.

Қазақ тілінде алғаш жазылған оқулық болғандықтан терминдік ерекшеліктер, материалдың орналасуы сияқты бағыттарда мамандардың сын-пікірлері мен ұсыныстарын қабылдап, талқылауға әзірміз.

1-тарау. Статистикалық физика пәні, оның мақсаты, әдістері мен әдістемелері

§1. Статистикалық физика пәні және оның әдістері

Статистикалық физика өте көп бөлшектерден: атомдардан, молекулалар мен иондардан және т.б. тұратын жүйелерді зерттейді.

Статистикалық физиканың негізгі мақсаты жүйенің макроскопиялық қасиеттері мен осы жүйені құрайтын микробөлшектердің қозғалыс заңдарының арасындағы байланысты тағайындау.

Статистикалық заңдылықтар физикалық шамалардың орта мәндері мен берілген басқа да мәндерінің ықтималдығын бағалауға мүмкіндік береді. Яғни статистикалық физиканың негізгі әдістемесі ықтималдық теориясына негізделген статистикалық әдіс болып табылады.

Статистикалық физика ең алдымен термодинамикамен байланысты. Микроскопиялық жүйелер тепе-теңдік жағдайында болғандағы статистикалық физика тағайындаған шамалардың орта мәні термодинамика заңдарына сәйкес келетіндігі анықталды. Демек, статистикалық физика термодинамикалық заңдылықтардың теориялық негізі болып табылады. Сондықтан тепе-теңдіктегі жүйелердің статистикалық физикасы статистикалық термодинамика деп те аталады.

Тек статистикалық физика ғана температура, энтропия, еркін энергия сияқты термодинамикалық параметрлерді түсіндіре алды.

Статистикалық термодинамика жүйелердің күйлері мен микроскопиялық қасиеттері арасындағы байланысты тағайындай отырып, әртүрлі жүйелердің термодинамикалық функцияларын есептеуге мүмкіндік берді.

Физикалық құбылысты сипаттауға жүйенің қандай моделі пайдалануына байланысты статистикалық физика кванттық және классикалық статистика болып екіге бөлінеді. Микробөлшектің күйі мен қозғалысы тек кванттық механикада ғана толық сипатталатын болғандықтан кванттық статистика классикалық статистикаға қарағанда толық және дәл теория болып табылады.

Қазіргі статистикалық физика материяның молекула – кинетикалық теориясы негізінде құрылды. Сондықтан ұзақ уақытқа дейін статистикалық физиканы молекула – кинетикалық теория деп атап та жүрді.

Кинетикалық теория XIX ғасырдың екінші жартысында тез дами бастады. Клаузиус, Максвелл, Больцман еңбектері нәтижесінде газдардың кинетикалық теориясы тағайындалды.

1857 жылы Р. Клаузиустың «Біз жылу деп атайтын қозғалыстың табиғаты жайында» деп аталатын еңбегі жарияланды. Бұл еңбекте жылу энергиясының молекулалар қозғалысының кинетикалық энергиясы екендігі дәлелденді. Ал 1859 жылы Клаузиус келесі статьяда газдардағы молекуланың еркін жүру ұзындығы ұғымын енгізіп, осының негізінде жылу өткізгіштік және ішкі үйкеліс құбылыстарын түсіндірді.

Клаузиус еңбектерімен жете танысқан ағылшын физигі Дж. К. Максвелл 1859 жылы Лондондағы Король қоғамында «Газдардың динамикалық теориясын бейнелеу» деп аталатын баяндама оқыды. Мұнда қазір оның атымен аталатын молекулаларды жылдамдық бойынша үлестіру заңы тағайындалды.

1868-1871 жылдары Больцман молекулалардың жылдамдық бойынша үлестіруін идеал газдардың сыртқы өріске орналастыру жағдайына жалпылап белгілі Больцман үлестіруін қорытып шығарды. Больцман үлестіруі барометрлік өрнекте, газдардағы диполданған бағытталу теориясында, молекулалық өріс әдістері теориясында, басқа да маңызды тарауларда пайдаланылады.

Термодинамиканың атомдық теориясын тек идеал газдар үшін ғана емес, бөлшектері өзара күшті әсерлесетін сұйықтар мен қатты денелерге қолдану үшін, статистикалық әдісті дамыту нәтижесінде Уиллард Гиббс канондық үлестіру мен ансамблдер әдісін тағайындады. Гиббс сонымен қатар термодинамиканың бірінші және екінші бастамаларын канондық үлестіруден шығарып алуға болатындығын көрсетті.

Статистикалық физиканың термодинамикадан негізгі айырмашылығы – термодинамика физикалық құбылыстарды сипаттайды да, құбылыстың шығу себебін ашып түсіндірмейді. Ал

сипаттау дегеніміз құбылысты ғылыми зерттеудің тек алғашқы қадамы. Одан кейін міндетті түрде физикалық құбылыстың болу себебін қарастыру қажет. Мұндай қадамды тек статистикалық физика ғана жасай алды.

Статистикалық физиканың көмегімен алынған заттардың құрылысы мен қасиеттері жайындағы деректер дүниенің объективті бейнесін құруға көмектесті. Заттардың құрылысы жайындағы түсініктерді дамыта отырып статистикалық физика бізді қоршаған әлемнің шынайы заңдылықтарын тағайындауға мүмкіндік береді. Осы жолда статистикалық физика заттарды құрайтын қарапайым бөлшектердің көптеген жаңа қасиеттерін де тағайындады.

Физикалық объектіні құрайтын микробөлшектердің саны өте көп болғандықтан олардың қасиеттері мен характеристикаларының орта шамалары ғана қарастырылады. Бұл бізге физикалық денені сипаттайтын тығыздық, қысым, температура сияқты кейбір макроскопиялық параметрлерді енгізіп, заттың микроструктурасына терең үңілмеуге мүмкіндік береді. Мұндай микроскопиялық параметрлерді енгізіп қана қоймай олардың мәндерін анықтауға тәжірибелік деректерді пайдалану қажет. Бірақ бұл тәжірибелік заңдар негізінде толықтырылған физикалық теориялар құруға кедергі болмайды. Тіпті кейбір жағдайларда жалпы тәжірибелік деректерге, заңдарға және сипаттауларға негізделген теориялардың пайдалану өрісі кең де болады.

§2. Феноменологиялық теориялар мен модельдер.

Сипаттаушы феноменологиялық теорияларға термодинамика, электродинамика және тағы басқалары жатады. Бұл теорияларда көптеген физикалық құбылыстарға ортақ жалпы заңдылықтар тағайындалады және теорияға міндетті түрде құбылыстың тәжірибеден анықталатын параметрлері енгізіледі.

XIX –шы ғасырдың бірінші жартысында, газдардың кинетикалық теориясы тағайындалмас бұрын, феноменологиялық термодинамика дами бастады.

Жылу мен жұмыстың арасындағы қатынасты анықтайтын термодинамиканың бірінші бастамасының негізін неміс дәрігері Роберт Майер (1942ж) және ағылшын физигі Дж. П.Джоуль салды, ал оның математикалық негізін неміс физигі Г.Гельмогольц (1847 ж) құрды.

1850 – ші жылы Клаузиус, кейінірек В.Кельвин термодинамиканың екінші бастамасын тұжырымдады. Зерттеулер нәтижесінде Клаузиус маңыздылығы ішкі энергиядан кем түспейтін жүйенің энтропиясы ұғымын тағайындап, термодинамиканың әрі қарай тез даму мүмкіндігін ашты.

Сипаттаушы термодинамиканы бірінші және екінші бастамалардың негізінде дамытуға болғанмен бұл жағдай ғалымдарды толық қанағаттандырмады. Барлық денелердің атомдар мен молекулалардан тұруына байланысты термодинамиканы микроскопиялық тұрғыдан негіздеу қажет болды. Мұндай қарастыру феноменологиялық заңдардың физикалық мағынасын терең түсінуге, олардың қолдану шекарасын кеңітуге мүмкіндік береді. Термодинамика жағдайында бұл шекара жүйедегі флуктуациялық құбылыстарға байланысты болады. Сондықтан тек статистикалық физикада ғана термодинамикадан белгісіз параметрлерді есептеуге болады.

Термодинамиканың атомдық, микроскопиялық негізін құру үшін тек идеал газдарға ғана емес, қатты және сұйық денелерге де қолдануға болатын статистикалық физика әдістерін дамыту қажет.

XX-шы ғасырдың басында статистикалық физиканың мұқтаждылығынан туған кванттық теория пайда болды. 1900 жылы неміс физигі Макс Планк абсолют қара дененің сәуле шығаруын түсіндіру үшін, классикалық түсініктерге мүлдем қайшы келетін, атомдық осциллятордың дискретті энергиялық деңгейлерден тұратындығы жайлы жаңа болжам ұсынды. Планк теориясы тек абсолют қара дененің сәуле шығаруы ғана емес, көп атомды газдар мен төменгі температуралардағы қатты денелердің жылу шындылықтарында түсіндірді.

Кванттық теорияның заңдарының өте маңыздылығы кванттық механика теориясы тағайындалғаннан кейін түсінікті болды. Кванттық түсініктердің тереңдігін түсіну нәтижесінде бөлшектердің ажыратылмау қағидасы мен Паули принципіне негізделген кванттық статистикалық физика пайда болды. Кванттық механика заңдары арқылы алынған Ферми – Дирак және Бозе-

Эйнштейннің кванттық статистикалары металдардағы еркін электрондар мен фотондық газды қарастыруға негіз болды.

Заттың параметрлерін есептеуге оның микроқұрылымын ескеретін теориялар құрылады. Бұлар әртүрлі молекула – кинетикалық, кинетикалық және электрондық теориялар.

2 тарау. Ықтималдылық теориясының элементтері

§1. Кездейсоқ шамалар мен уақиғалар және олардың ықтималдықтары.

Табиғат пен өмірде кездейсоқ болатын уақиғалар жиі кездеседі. Яғни мұндай уақиғаның болуы да, болмауы да мүмкін. Мысалы, радиоактивті ядроның ыдырауы, атомның фотонды бөліп шығаруы, Күндегі копарылыстар, молекулалардың соқтығысуы - кездейсоқ уақиғалар.

Ықтималдық теориясы кездейсоқ уақиғаларды қарастырады. Кездейсоқ құбылыстың белгілі бір параметрі кездейсоқ мәнге ие болуы мүмкін. Мұндай параметр кездейсоқ шама.

Кездейсоқ құбылыстардың заңдылықтарын зерттейтін математиканың негізгі салаларының бірі - ықтималдықтар теориясы болып табылады. Бұл теорияның негізгі ұғымдарының бірі – уақиға ұғымы. Әдетте, уақиға бақылаудың немесе тәжірибе нәтижесінде пайда болады. Уақиғаның мысалдары ретінде ойын сүйегін немесе тиынды лақтыру, жәшіктегі лотерея билеттерінің номерлерін біртіндеп шығару т.б. қарастыра аламыз. Әрине бұл тәжірибелердің нәтижелерін алдын-ала болжау мүмкін емес. Дегенмен, тиынды алғашқы екі лақтыруда оның сан жағы мен елтаңба салынған жағының пайда болу мүмкіндігі тең, сондай-ақ ойын сүйегінің сан жағы жазылған кез келген қырының түсу мүмкіндіктері де бірдей. Жалпы жағдайда уақиғалардың пайда болу мүмкіндігін уақиғаның ықтималдығы деп атайды.

A уақиғасының ықтималдығы деп, осы уақиғаның орындалуына ыңғайлы болуын, яғни ықпал ететін қарапайым уақиғалардың санын, мүмкіндіктері бірдей, өзара тәуелсіз, толық топ құрайтын, барлық қарапайым уақиғалардың санына қатынасын айтамыз.

$$W(A) = \frac{n}{N}$$

мұндағы n – уақиғаның орындалуына ыңғайлы қарапайым уақиғалардың саны, N -барлық мүмкін болатын қарапайым уақиғалардың немесе сынақтардың саны.

Ықтималдылықтың анықтамасынан оның мынадай қасиеттері шығады.

1-қасиет. Ақиқат уақиғаның ықтималдығы 1-ге тең, яғни $n=N$ болады да

$$W(A) = \frac{n}{N} = \frac{n}{n} = \frac{N}{N} = 1$$

2- қасиет. Мүмкін емес уақиғаның ықтималдығы 0-ге тең, яғни $n=0$ болады да

$$W(A) = \frac{n}{N} = \frac{0}{N} = 0$$

3-қасиет. Кездейсоқ уақиғаның ықтималдығы 0 мен 1-дің арасында жататын оң сан, яғни $0 <$

$n < N$ болғандықтан $0 < \frac{n}{N} < 1$, демек

$$0 < W(A) < 1$$

Сонымен кезкелген уақиғаның ықтималдығы мына түсінікті қанағаттандырады

$$0 \leq W(A) \leq 1 \tag{1}$$

§2. Ықтималдықтың қасиеттері. Ықтималдықтарды қосу мен көбейту.

A және B уақиғаларының қосындысы $A+B$ деп A уақиғасының, не B уақиғасының, не екеуінің де орындалатындығын айтамыз.

Бірнеше уақиғаның қосындысы деп ең болмағанда біреуі орындалатын уақиғаны айтады.

Екі тәуелсіз уақиғаның қайсысы болса да, әйтеуір біреуінің орындалу ықтималдығы, осы уақиғалардың ықтималдықтарының қосындысына тең болады:

$$W(A+B) = W(A) + W(B)$$

Уақиғаның толық тобы деп, әрекет кезінде біреуінің ғана орындалуы мүмкін уақиғалар тобын айтады.

Мысалы, мерген нысананы көздеп екі рет атты. Сонда мына уақиғаларды: A_1 – “бір ретінде тиді”, A_2 – “екеуінде де тиді”, A_3 – “мүлдем тиген жоқ” – толық топ құрайды. Басқа уақиға болу мүмкін емес.

Толық топ құрайтын A_1, A_2, \dots, A_n уақиғаларының ықтималдықтарының қосындысы 1-ге тең, яғни

$$W(A_1) + W(A_2) + \dots + W(A_n) = 1 \quad (2)$$

Толық топ құрайтын, бір-ақ мүмкіндікті екі уақиғаны қарама-қарсы уақиғалар дейді. Егер оның біреуін A деп белгілесек, екіншісін \bar{A} деп белгілеген дұрыс. Қарама-қарсы уақиғалардың қосындысы 1-ге тең

$$W(A) + W(\bar{A}) = 1$$

Екі уақиғаның біреуінің ықтималдығы екіншісінің орындалғаны, орындалмағанына байланысты болмаса, ондай уақиғаларды тәуелсіз уақиғалар деп атайды.

Мысал: Тиынды екі рет лақтырайық. Бірінші лақтырғанда елтаңба жағынан түсетіндігінің (A уақиғасы) ықтималдығы, екінші лақтырғанда елтаңбаның түсу, түспеуіне (B уақиғасы) тәуелсіз. Олай болса A және B уақиғалары тәуелсіз уақиғалар.

A және B уақиғаларының бір сәтте орындалу ықтималдығы осы уақиғалардың ықтималдықтарының көбейтіндісіне тең.

$$W(AB) = W(A) \cdot W(B)$$

Тобымен тәуелсіз болып келген бірнеше уақиғаның бір сәтте орындалу ықтималдығы, осы уақиғалардың ықтималдықтарының көбейтіндісіне тең

Тобымен тәуелсіз A_1, A_2, \dots, A_n уақиғаларының ең болмағанда біреуінің орындалатындығының ықтималдығы, қарама-қарсы $\bar{A}_1, \bar{A}_2, \dots, \bar{A}_n$ уақиғаларының ықтималдықтарының көбейтіндісін 1-ден алып тастағанға тең

$$W(A) = 1 - W(\bar{A}_1) W(\bar{A}_2) \dots W(\bar{A}_n)$$

A және B уақиғалары тәуелді, оның үстіне $W(A)$ және $W_A(B)$ ықтималдықтары белгілі болсын. Осы уақиғалардың бір сәтте орындалу ықтималдығын табу үшін мына теореманы пайдаланамыз:

Теорема. Екі тәуелді уақиғаның бір сәтте орындалу ықтималдығы олардың біреуінің ықтималдығын екіншісінің, бірінші уақиға орындалды деп есептегендегі шартты ықтималдығына көбейткенге тең

$$W(AB) = W(A) W_A(B) \quad (3)$$

Бірнеше тәуелді уақиғалардың бір сәтте орындалу ықтималдығы, олардың біреуінің ықтималдығын қалғандарының шартты ықтималдықтарына көбейткенге тең, бірақ әрбір келесі уақиғаның ықтималдығы оның алдындағы барлық уақиғалар орындалды деген жорамалмен есептеледі, яғни

$$W(A_1 A_2 \dots A_n) = W(A_1) W_{A_1}(A_2) W_{A_1 A_2}(A_3) \dots W_{A_1 A_2 \dots A_{n-1}}(A_n) \quad (4)$$

мұндағы $W(A_1 A_2 \dots A_{n-1})$ – $A_1 A_2 \dots A_{n-1}$ уақиғалары орындалды деген жорамалдан кейінгі есептелген A_n уақиғасының ықтималдығы. Тәуелді үш уақиға үшін былай болады:

$$W(ABC) = W(A) \cdot W_A(B) W_{AB}(C)$$

Үйлесімді уақиғалардың ықтималдықтарын қосу. Бір-ақ рет жасалатын әрекет кезінде біреуінің орындалуы, екіншісінің орындалуын жоққа шығармайтын екі уақиғаны үйлесімді уақиғалар дейміз.

Мысалы, А-деп, ойын сүйегін лақтырғанда 2 ұпайдың түсуін белгілесек, ал В-деп жұп санды ұпайдың түсуін белгілесек, онда А және В уақиғалары үйлесімді уақиғалар.

Екі үйлесімді уақиғалардың ең болмағанда біреуінің орындалуы:

$$W(A+B) = W(A) + W(B) - W(AB) \quad (5)$$

Толық ықтималдықтың өрнегі. B_1, B_2, \dots, B_n уақиғалары толық топ құрайды және осылардың біреуі орындалғанда ғана А уақиғасы да орындалады. Егер осы уақиғалардың $W(B_1), W(B_2), \dots, W(B_n)$ ықтималдықтары мен $W_{B_1}(A) \dots W_{B_n}(A)$ шартты ықтималдықтары берілген болса А уақиғасының ықтималдығын табу үшін мынадай теореманы пайдаланады:

Толық топ құрайтын B_1, B_2, \dots, B_n үйлесімсіз уақиғалардың біреуі орындалғанда ғана орындалатын А уақиғасының ықтималдығы, осы уақиғалардың әрқайсысының ықтималдығын, соған сәйкес А уақиғасының шартты ықтималдығына көбейтіп, оларды қосқанға тең.

$$W(A) = W(B_1)W_{B_1}(A) + W(B_2)W_{B_2}(A) + \dots + W(B_n)W_{B_n}(A) \quad (6)$$

Бұл өрнекті “толық ықтималдықтың” өрнегі деп атайды.

Толық топ құрайтын үйлесімсіз уақиғалар тобы B_1, B_2, \dots, B_n –ді, егер олардың біреуінің орындалуы (қайсысы болса да) А уақиғасының да орындалуын мәжбүр ететін болса, онда оларды болжамдар деп атайды. А уақиғасының орындалу ықтималдығы толық ықтималдықтың өрнегімен анықталатындығы белгілі. Енді А уақиғасы орындалды деп есептеп, бұл жағдайда болжамдар ықтималдығы қалай өзгеретіндігін қарастыралық, яғни мынадай шартты ықтималдықтарды іздейміз:

$W_A(B_1), W_A(B_2), \dots, W_A(B_n)$ алдымен $W_A(B_1)$ – шартты ықтималдықты анықтайық. Көбейту

теоремасын қолдансақ $W(AB_1) = W(A) \cdot W_A(B_1) = W(B_1) \cdot W_{B_1}(A)$, бұдан $W_A(B_1) = \frac{W(B_1)W_{B_1}(A)}{W(A)}$

$W(A)$ - ны “толық ықтималдық” өрнегімен алмастырсақ

Сонда кезкелген болжамның B_i ($i = 1, 2, \dots, n$) шартты ықтималдығы мындай өрнекпен есептеледі

$$W_A(B_i) = \frac{W(B_i) \cdot W_{B_i}(A)}{W(B_1)W_{B_1}(A) + W(B_2)W_{B_2}(A) + \dots + W(B_n) \cdot W_{B_n}(A)} \quad (8)$$

Соңғы екі өрнекті Бейес өрнектері деп атайды.

Жасалған әрекеттің нәтижесінде алдын ала белгісіз және алдын ала ескеруге болмайтын кездейсоқ себептерге тәуелді, нәтижесінде жалғыз ғана мүмкін мән қабылдайтын шаманы кездейсоқ шама деп атайды.

Кездейсоқ шама алатын мәндер спектрі үзіліссіз де, дискретті де болуы мүмкін.

Дискретті кездейсоқ шама деп, мүмкін мәндері бір-бірінен жекеленген, өзіне тиісті ықтималдығы анықталатын кездейсоқ шамаларды айтады. Дискретті кездейсоқ шаманың мүмкін мәндері шекті немесе шексіз бола береді. Үзіліссіз кездейсоқ шама деп, шекті немесе шексіз аралықтағы барлық мәндерді қабылдай алатын кездейсоқ шаманы айтады.

Статистикалық теориялар кездейсоқ уақиғалар емес, оларды сипаттайын кездейсоқ шамаларды қарастырады.

Егер кез келген шама x кездейсоқ шама болса, онда кез келген $\varphi(x)$ - функциясы да кездейсоқ функция болады. Кез келген кездейсоқ шаманы толық сипаттау үшін осы шама ие болатын барлық мүмкін мәндер мен әрбір мәндің ықтималдылығын білу қажет.

Кездейсоқ шаманың барлық мүмкін мәндері мен олардың ықтималдылығын білу осы кездейсоқ шаманың үлестіру заңын білумен бірдей.

§3. Үлестіру функциясы. Кездейсоқ шамалардың орта мәні.

Сүйек немесе тиын лақтырудан басқа кездейсоқ уақиғаның шамасы бір біріне шексіз жуық мәнге ие болатын жағдайлар да кездеседі. Бұл жағдайда кездейсоқ шаманың мәндерінің спектрі үзіліссіз болғаны. Үзіліссіз спектрде кездейсоқ шаманың ықтималдығы x пен $x+\Delta x$ аралығында орналасады.

Кездейсоқ шаманың x пен $x+\Delta x$ аралығында орналасу ықтималдығын $\Delta W(x)$ арқылы белгілейік. Шексіз аз $d\delta$ интервалда бұл шама $dW(\delta)$ болады.

Кездейсоқ шаманың x пен dx аралығында болу ықтималдығы $dW(x)$ белгілі бір $f(x)$ – үлестіру функциясы арқылы сипатталады. $f(x)$ - функциясы ықтималдықтың үлестіру функциясы деп аталады.

Кейбір практикалық есептерді шешу барысында үлестірудің тек негізгі сипаттамаларын ғана біліп, үлестіру функциясының түрін білудің қажеті жоқ жағдайларда кездеседі. Кездейсоқ шамалардың мұндай сипаттамаларына олардың орта және орташа квадрат мәндері және орташа квадраттық ауытқуы кіреді.

Кездейсоқ шама x мынадай мәндерге ие болсын:

Ықтималдығы W_1 болатын x_1 шамасы N сынақта n_1 рет бақылалсын;

Ықтималдығы W_2 болатын x_2 шамасы N сынақта n_2 рет сол сияқты

Ықтималдығы W_k болатын x_k шамасы N сынақта n_k рет кездессін

Сонда жалпы N сынақта кездейсоқ шамалардың қосындысы

$$x_1n_1 + x_2n_2 + \dots + x_kn_k \quad \text{болады.}$$

Кездейсоқ x шамасының орта мәнін, яғни бір сынаққа сәйкес келетін мәні

$$\bar{X} = \frac{x_1n_1 + x_2n_2 + \dots + x_kn_k}{N} \quad (9)$$

Жалпы сынақ саны N артқан сайын орта шама белгілі бір анықталған α шамасына ұмтылады. Сынақ саны неғұрлым үлкейген сайын x орта мәні осы α шамаға соғұрлым жақындай түседі

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \bar{x} = x_1 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_1}{N} + \dots + x_k \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_k}{N} = x_1w_1 + x_2w_2 + \dots + x_kw_k = \sum_{i=1}^k x_iw_i \quad (10)$$

(10)-шы теңдік үлкен сандар заңы немесе Чебышев теоремасы деп аталады. Ол былай оқылады: кездейсоқ шаманың орта мәні, өлшеу саны үлкен мәндерге ие болғанда, тұрақты шамаға ұмтылады.

Сонымен кездейсоқ шаманың орта мәні сол кездейсоқ шама мен оның бақылану ықтималдығының көбейтіндісіне тең болады.

Егер кездейсоқ шама x үзіліссіз өзгертін болса, онда оның орта мәні интегралдау арқылы табылады.

$$X = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \quad (11)$$

Орта шаманың мынадай қасиеттері тағайындалған:

- 1) А тұрақты шаманың орта мәні \bar{A} сол шаманың өзіне тең болады, $\bar{A} = A = const$
- 2) Кез келген кездейсоқ шама x -тің орта мәні тұрақты болады, $x = const$
- 3) Бірнеше кездейсоқ шамалардың қосындысының орта мәні қосындыға кіретін жеке шамалардың орта мәндерінің қосындысына тең болады

$$\overline{(x + y + z)} = \bar{x} + \bar{y} + \bar{z} \quad (12)$$

4) Екі тәуелсіз кездейсоқ шамалардың көбейтіндісінің орта мәні осы жеке шамалардың орта мәндерінің көбейтіндісіне тең болады

$$\overline{(xy)} = \bar{x} \cdot \bar{y}$$

Осы қорытындыны үлкен тәуелсіз сандардың көбейтіндісіне жалпыласақ:

$$\overline{(x \cdot y \cdot \dots \cdot t)} = \bar{x} \cdot \bar{y} \cdot \dots \cdot \bar{t} \quad (13)$$

Кейбір жағдайларда кездейсоқ шамалардың орта мәнін білу жеткіліксіз болуы мүмкін. Бұл жағдайларда осы шамалардың квадраттарының орта мәндері қарастырылады. Дискретті шамалар үшін орташа квадраттың ауытқу

$$\overline{(x^2)} = \sum_{-\infty}^{\infty} x_i^2 W_i \quad (14)$$

ал кездейсоқ шамалар үзіліссіз өзгерсе

$$\overline{(x^2)} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx \quad (15)$$

Кездейсоқ шамалардың квадраттарының орта мәні әр уақытта оң болады және нольге тең болмайды.

Көптеген жағдайларда кездейсоқ шамалардың орта мәндерімен қатар, осы мәндерге тәуелді кездейсоқ функциялардың да орта мәндерін білу қажет болады.

Бұл жағдайда кездейсоқ x шаманың функциясы $F(x)$ -тің орта мәні

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^k F(x_i) W_i \quad (16)$$

ал функциялар үзіліссіз болса

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dw(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) f(x) d(x) \quad (17)$$

Нормаланбаған кездейсоқ функциялар мен кездейсоқ шамалар үшін орта мәндер:

$$\bar{F} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} F(x) f(x) d(x)}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) d(x)}, \quad \bar{X} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) d(x)} \quad (18)$$

Орта шамадан ауытқу. Кейбір жағдайларда орта шамалармен қатар жеке мәндердің осы орта шамадан ауытқуы қажет болуы мүмкін.

$$\Delta x_1 = (x_1 - \bar{x}), \quad \Delta x_2 = (x_2 - \bar{x}), \quad \dots, \quad \Delta x_n = (x_n - \bar{x})$$

ал осы ауыстырулардың орта мәні нольге тең болады.

Дәлелдейік

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x_1} &= (x_1 - \bar{x})W_1 + (x_2 - \bar{x})W_2 + \dots + (x_k - \bar{x})W_k = x_1W_1 + x_2 \cdot W_2 + \dots + x_k + \\ &W_k - \bar{x}(W_1 + W_2 + \dots W_k) = \bar{x} - \bar{x} \cdot 1 = 0 \end{aligned}$$

ал үзіліссіз мәндер үшін:

$$\overline{\Delta x} = \int (x - \bar{x}) f(x) d(x) = \int x f(x) d(x) - \bar{x} \int f(x) dx = \bar{x} - \bar{x} \cdot 1 = 0$$

Сондықтан кездейсоқ шамалардың орта мәннің төңірегінде үлестірілуін сипаттау үшін орташа квадраттық ауытқу деп аталатын ұғым енгізіледі. Орташа квадрат ауытқу немесе кездейсоқ шаманың дисперсиясы:

$$\overline{\Delta x^2} = \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2 \cdot W_i \quad \text{және} \quad \overline{\Delta x^2} = \int (x - \bar{x})^2 f(x) dx,$$

түрлендірулер нәтижесінде

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \overline{(x)}^2 \quad (19)$$

Кездейсоқ шаманың дисперсиясынан алынған квадрат түбір орташа квадраттың ауытқуы деп, ал физикалық шамалар үшін флуктуация деп аталады

$$\sqrt{\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2 W_i} \quad \text{және} \quad \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 f(x) dx} \quad (20)$$

§4. Кездейсоқ шамалардың үлестіру функциялары.

Статистиканың негізгі міндеттерінің бірі кездейсоқ шамалардың үлестіру функцияларын тағайындау болып табылады.

Дискретті шамалардың бірқалыпты үлестіруі. Егер дискретті кездейсоқ шаманың ықтималдығы өзгермесе үлестірудің бірқалыпты болғаны.

Бұл жағдайда жеке кездейсоқ шаманың ықтималдығы

$$W = \frac{1}{N} \quad (21)$$

Бұл теңдік нормалау шартымен эквивалентті. Ойын сүйегін лақтыру мысалында сүйектің кезкелген қырының шығу ықтималдығы $1/6$ болатын, себебі барлық мүмкін шығатын мәндер небарлығы 6 (1 ден 6 -ға дейін).

Пуассон үлестіруі. Мәндері 0 мен ∞ арасында бүтін сан ретінде болатын x дискретті шамалар Пуассон үлестіруімен сипатталады.

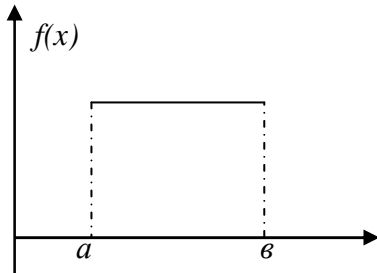
Бұл заңның түрі

$$W(x) = \frac{a^x}{x} e^{-a} \quad (22)$$

Мұнда $a = \bar{x}$ осы үлестірудегі кездейсоқ шамалардың орта мәні.

Газдың берілген көлеміндегі молекулалардың үлестіруі, немесе берілген уақыт интервалында сұйық бөлшектерінің бу күйінде ұшып шығуы Пуассон үлестіруімен сипатталады.

Үзіліссіз шаманың бірқалыпты үлестіруі. Үлестіру функцияларының ішіндегі ең қарапайымы a мен b интервалы аралығында үзіліссіз кездейсоқ шамалардың бірқалыпты үлестіруі. Бұл үлестірудің түрі графикте көрсетілген



Сурет 1. Бірқалыпты үлестіру

$$f(x) = \begin{cases} \text{const}; & a \leq x \leq b \\ 0; & x < a, \quad x > b \end{cases}$$

бұл функцияны нормалау қажет болады

бұдан тұрақты шаманың мәнін анықтаймыз.

Нормаланған күйде бірқалыпты үлестірудің түрі мынадай болады

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{егер } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{егер } x < a, \quad x > b \end{cases}$$

Бірқалыпты үлестіруде кездейсоқ шаманы x және $x+dx$ интервалында табу ықтималдығы dx – тың еніне тәуелді болады:

$$dw(x) = \frac{dx}{b-a} \quad (24)$$

Экспоненциалды үлестіру. Жиі кездесетін үлестірулердің бірі экспоненциалды үлестіру.

Мұндай үлестіру радиоактивті дырау, молекулалар санының биіктік бойынша орналасуы сияқты құбылыстарды сипаттағанда пайдаланылады.

Бұл үлестірудің түрі 2-ші суретте көрсетілген, аналитикалық түрде былай жазылады.

$$f(x) = \text{const} e^{-\alpha x}, \quad \text{егер } 0 \leq x < \infty$$

жалпы түрде бұл функцияда нормаланбаған, оны нормалау қажет болады:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_a^b f(x) dx = \text{const} \cdot \int_a^b dx = \text{const} \cdot (b-a) = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \text{const} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{\text{const}}{\alpha} = 1, \quad \text{бұдан } \text{const} = \alpha$$

енді нормаланған экспоненциалды үлестіру

$$f(x) = \begin{cases} \alpha e^{-\alpha x} & \text{егер } 0 \leq x < \infty \\ 0 & \text{егер } -\infty < x < 0 \end{cases} \quad (25)$$

α - коэффициенті қарастырылып отырған физикалық құбылыстан анықталады. Бұл үлестіруде кездейсоқ шаманы x және $x+dx$ аралығында табу ықтималдығы

$$dw(x) = \alpha e^{-\alpha x} \cdot dx \tag{26}$$

Ал, кездейсоқ шаманың орта мәні

$$\bar{x} = \frac{1}{\alpha} \tag{27}$$

Сондықтан экспоненциалды үлестіруді кейде мынадай түрде де жазады:

$$f(x) = \frac{1}{x} e^{-\frac{x}{\alpha}} \quad (0 \leq x < \infty) \tag{28}$$

Гаусс үлестіруі. Ең жиі кездесетін үлестіру - бұл Гаусс үлестіруі немесе қалыпты үлестіру. Бұл үлестіру кателер теориясында, газдардың молекулалар жылдамдықтарының құраушыларын сипаттағанда, броундық қозғалыста кездеседі.

Гаусс үлестіруінің графигі 3-ші суретте көрсетілген, ал аналитикалық түрі

$$f(x) = \text{const} e^{-\alpha x^2}, \quad (-\infty \leq x < \infty)$$

Гаусс функциясын нормалау үшін Пуассон интегралын пайдаланамыз

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \text{const} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1$$

нормаланған Гаусс функциясы

$$f(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha x^2} \tag{29}$$

егер $-\infty < x < \infty$

Гаусс функциясындағы $\overline{x^2}$ орташа квадраттың мәні

$$\frac{1}{2 \cdot \alpha}$$

дисперияға сәйкес келеді және $\frac{1}{2 \cdot \alpha}$ - ге тең болады, сонда Гаусс үлестіруі

$$f(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} e^{-\frac{x^2}{x^2}} \tag{30}$$

Кейде Гаусс функциясын тек оң м.,ндер үшін де қарастыратын жағдайлар да кездеседі ($0 \leq X < \infty$). Бұл жағдайда

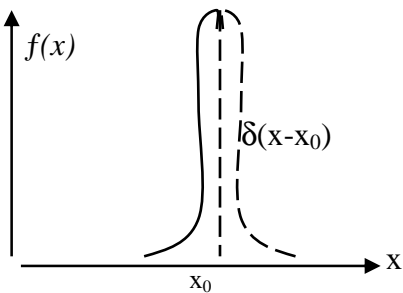
$$f(x) = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2} \tag{31}$$

Дельта функция. Теориялық физикада жиі кездесетін тағы бір арнайы функция бар. Ол - дельта функция, белгіленуі $\delta(x-x_0)$. Бұл функция x_0 нүктесінен басқа мәндердің барлығында да нольге тең болады және 1-ге нормаланған. Яғни:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \tag{32}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(x - x_0) dx = F(x_0)$$

δ функциясының геометриялық түрі анықталған. Ол кез келген, ені шексіз кіші, биіктігі шексіз ұзын, ауданы 1-ге тең қисықпен сипатталуы мүмкін. (сурет 4.)



Сурет 4. Дельта функция

Бұл кездейсоқ шама x анықталған, тек бір ғана x_0 мәніне тең болғандағы ықтималдық тығыздығын сипаттайды. Мәні $x=x_0$ болатын жағдай үшін ықтималдық тығыздығы

$$f(x) = \frac{dw(x)}{dx}$$

x_0 нүктесі кірмейтін кезкелген dx интервалында ықтималдылық $dw(x) = 0$, демек $f(x)=0$. Керісінше x_0 нүктесі кіретін кезкелген аз dx интервалында $dw = 1$, сондықтан осы интервалда $f(x)$ шексіз үлкен болады.

Сонымен, тек x_0 мәніне тең болатын кездейсоқ шаманың үлестіру функциясы

$$f(x) = \delta(x - x_0) \quad (33)$$

Бұл функцияның өлшем бірлігі

$$[f(x)] = \frac{1}{[x]} = [x]^{-1} \quad - \text{кездейсоқ шамаға кері болады.}$$

Бірнеше кездейсоқ шамаларға тәуелді үлестіру функциялары

Бірнеше кездейсоқ шамаларды қарастырғанда көбінесе геометриялық көріністі пайдаланады. Бір кездейсоқ шаманың мәндерін түзу сызықтың не осьтің бойынан алып көрсетеді. Ал, шамалар екеу болғанда екі осьті декарт жүйесі ыңғайлы.

Кездейсоқ шамалар 3-ке тең болғанда біз үш өлшемді кеңістік аламыз.

Жалпы жағдайда n кездейсоқ шамалар үшін n - өлшемді кеңістік енгізуге болады.

Ықтималдықтар үлестіру функцияларымен қатар кеңістіктің элементтеріне де тәуелді болады:

$$dw(x) = f(x) dx; \quad dW(x, y) = f(x, y) dx dy; \dots$$

$$dW(x, y, \dots, t) = f(x, y, \dots, t) dx dy \dots dt$$

Егер кездейсоқ шамаларды былай белгілесек:

$$x=x_1, \quad y=x_2, \quad \dots, \quad u=x_n$$

және

$$dx = dx_1, \quad dy = dx_2, \quad \dots, \quad du = dx_n$$

онда n - өлшемді кеңістіктің элементі

$$dx = dx_1 \cdot dx_2 \cdot \dots \cdot dx_n = (dx)^n$$

Егер кеңістік үш өлшемді болса, координаталар үшін кеңістік элементі

$$dx dy dz = dx_1 dx_2 dx_3 = \overrightarrow{dr}$$

ал жылдамдықтар үшін

$$dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = \overline{dv}$$

Мысал ретінде қарапайым бірқалыпты үлестіру функциясын қарастырайық. \ddagger з осьтері бойынша бірқалыпты үлестірілген x және y – екі кездейсоқ шамаларды алайық. Сонда

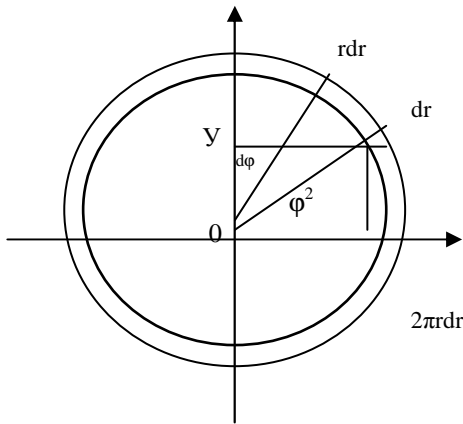
$$dw(x) = C dx, \quad dw(y) = C dy$$

Бұл екі кездейсоқ шаманың жазықтықта үлестірілуі де бірқалыпты болады:

$$dw(x, y) = C^2 dx dy \quad (34)$$

Яғни ықтималдық ($dx dy$) аудан элементіне ғана тәуелді .

Ал егер тік бұрышты декарт координаталар жүйесінен полярлық координатаға ауыссақ (r, φ), онда аудан элементі $dx dy$ -тің орнына $r dr d\varphi$ аламыз. Сонда, бірқалыпты ықтималдық жағдайында



$$dw(r, \varphi) = C^2 r d\varphi \cdot dr$$

егер бізге r –дің модулі ғана қажет болса $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ онда бұрыш бойынша x интегралдау нәтижесінде

$$dW(r) = \int_0^{2\pi} (C^2 r dr) d\varphi = 2\pi C^2 r dr \quad (35)$$

Ал, кеңістік үш өлшемді болса, онда декарт координаттар жүйесінің орнына сфералық жүйені алуға болады (r, θ, φ) :

$$X = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$Y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$Z = r \cos \theta$$

Ал көлем элементі $dx dy dz = dv$ орнына $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ болады. Енді ықтималдық

$$dW(z, \theta, \varphi) = \text{const} \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Егер кеңістіктегі үлестіру θ және φ бұрыштарына тәуелді болмаса

$$dW(r) = \text{const} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \text{const} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (36)$$

Статистикалық физика есептерінде үлестіру функцияларының түрлерін анықтау ең маңызды міндеттерге жатады.

Есептер мен жаттығулар

1. Екі ойын сүйегін бір мезгілде лақтырғанда 10 ұпай түсу ықтималдығын анықтаңдар.

Жауабы: 1/12

2. Материалық нүкте $x = a \cos \omega t$ теңдеуімен сипатталатын гармоникалық тербеліс жасайды. Бөлшекті x және $x+dx$ аралығында табу ықтималдығын есептеңдер.

$$\text{Жауабы: } dW(x) = \frac{dx}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}}$$

3. Ойын сүйегін бір рет лақтырғанда орташа есеппен алғанда шығатын ұпай санын табыңдар. Жауабы: 3,5

4. Ойын сүйегін екі ет лақтырғанда қатарынан 5 ұпай шығу ықтималдығын анықтаңдар.

Жауабы: 1/36

5. x және y кездейсоқ шамалардың көбейтіндісі мен қосындыларының орта мәндері жайындағы теореманы дәлелдеңдер.

$$a/ \overline{xy} = \bar{x} \cdot \bar{y}$$

$$б/ \overline{(x+y)} = \bar{x} + \bar{y}$$

6. $\overline{(A-\bar{A})(B-\bar{B})} = \overline{AB} - \bar{A} \cdot \bar{B}$ болатындығын көрсетіңдер.

7. Пуассон үлестіруінің нормалау шартын қанағаттандыратындығын дәлелдендер.

8. Пуассон үлестіруімен сипатталатын кездейсоқ шаманың орта мәнін анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } \bar{x} = a$$

9. Қалыпты жағдайда ауаның 1 см^3 көлеміндегі молекулалардың, судың және қатты дененің 1 см^3 көлемдеріндегі атомдардың санын есептендер.

$$\text{Жауабы: } 3 \cdot 10^{19}; 3 \cdot 10^{22}; 1 \cdot 10^{23} \text{ (1/см}^3\text{)}$$

10. a және b аралығындағы бірқалыпты үлестірілген x кездейсоқ шаманың \bar{x} және $\overline{x^2}$ мәндерін табыңдар.

$$\text{Жауабы: } \bar{x} = \frac{a+b}{2}, \quad \overline{x^2} = \frac{a^2 + b^2 + ab}{3}$$

11. Нормаланған экспоненциалды үлестірудің \bar{x} және $\overline{x^2}$ шамаларын анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } \bar{x} = \frac{1}{2}, \quad \overline{x^2} = \frac{1}{2\alpha^2}$$

12. a және b аралығындағы бірқалыпты үлестірілген x кездейсоқ шаманың (Δx^2) және $\overline{x^2}$ дисперсиясын есептендер.

Жауабы: Анықтамасы бойынша дисперсия

$$\overline{\Delta x^2} = \int_a^b (x - \bar{x})^2 f(x) dx$$

интегралды ашып, тұрақты шамаларды алдына шығарсақ

$$\overline{\Delta x^2} = \int_a^b (x^2 - 2x \cdot \bar{x} + \bar{x}^2) f(x) dx = \int_a^b x^2 f(x) dx - 2\bar{x} \int_a^b x f(x) dx + \bar{x}^2 \int_a^b f(x) dx$$

$$\text{бұдан } \overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

мұндағы $\overline{x^2}$ және \bar{x}^2 шамаларының орнына 10-шы есепте алынған мәндерін қойсақ, дисперсия

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{(a-b)^2}{12}$$

13. Нормаланған $f(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha x^2}$ ($-\infty << \infty$) Гаусс үлестіруінің \bar{x} , $\overline{x^2}$ және $\overline{\Delta x^2}$ шамаларын есептендер.

$$\text{Жауабы: } \bar{x} = 0, \quad \overline{x^2} = \frac{1}{2\alpha}, \quad \overline{\Delta x^2} = \frac{1}{2\alpha}$$

3 тарау. Газдардың кинетикалық теориясы

§1. Идеал газ - молекулалар жүйесі

Идеал газ деп бір-бірімен әсерлеспейтін, еркін, хаостық қозғалыстағы молекулалар жүйесін айтады. Идеал газдардың бөлшектерінің әсерлесуі тек олардың серпімді соқтығыстары деп қарастырылады.

Идеал газ бөлшектері – мөлшерлері, олардың ара қашықтығынан көп кем, қатты шариктер тәрізді деп қабылданған. Бір соқтығыс пен келесі соқтығысудың арасындағы уақыт екі бөлшектің соқтығысуына кететін уақыттан көп үлкен. Демек бөлшектер негізінен бірқалыпты, түзу сызықты қозғалыста болады.

Ретсіз қозғалыс нәтижесінде идеал газ бөлшектері жиі соқтығысады және мынадай құбылыстар байқалған.

Біріншіден, соқтығысқаннан кейін жан жаққа шашыраған бөлшектер бірте-бірте кеңістікте таралып, үлкен көлемді алып жатады.

Екіншіден, идеал газ бөлшектері соқтығысулар нәтижесінде бірімен бірі энергия алмасады, берілген көлемде жылдамдықтары мен координаттарын үзіліссіз өзгертеді. Сондықтан, сыртқы параметрлер өзгеріссіз болғанда газ тепе-теңдік қалыпта болады, бұл қалыпта оған бөлшектердің кеңістікте, жылдамдық және бағыт бойынша белгілі бір үлестірулері сәйкес келеді.

Сыртқы әсер күштері жоқ болса, идеал газ тепе-теңдік қалыпта болады, оның бөлшектері берілген көлемде тұрақты тығыздықпен орналасады. Белгілі бір V көлемдегі бөлшектер саны

$$n = V \cdot n_0$$

мұнда n_0 – көлем бірлігіндегі бөлшектер саны.

Тепе-теңдік қалыптағы газда бөлшектер жылдамдықтары бойынша да белгілі бір заңдылық бойынша үлестіріледі. Бұл жағдайда бөлшектердің орташа жылдамдығы және әртүрлі бағытта қозғалатын бөлшектер саны тұрақты болады.

Идеал газ радиусы R шар тәрізді ыдыста орналассын.

Сонда $V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3$ көлеміндегі N бөлшектер $4\pi R^2$ бетіне P_1 қысыммен әсер етеді. Енді газды қысып оны радиусы $\frac{R}{2}$, көлемі

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{R}{2}\right)^3$$

болатын күйге жеткізейік. Егер бөлшектердің жылдамдықтары тұрақты болса, онда N бөлшектің соқтығысуы төрт есе кем бетке сәйкес келеді,

$$4\pi \left(\frac{R}{2}\right)^2,$$

демек қысым 4 есе артуы керек. Екінші жағынан, көлемнің кішіруіне байланысты бөлшектердің бір соқтығыстан келесі соқтығысқа дейін жүретін орташа жолы екі есе кемиді, бұл уақыт бірлігі ішінде болатын соқтығысулар санының екі есе артуына ұшыратады. Сонымен идеал газдың көлемі 8 есе азайғанда, қысым сегіз есе артады. Бұл бұрыннан белгілі Бойль – Мариотт заңы

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Қарастырылған идеал газ моделі көптеген жағдайда нақты газдардың негізгі қасиеттерін түсіндіре алады.

§2. Жылулық тепе – теңдіктегі газ молекулаларының жылдамдық бойынша үлестіруі

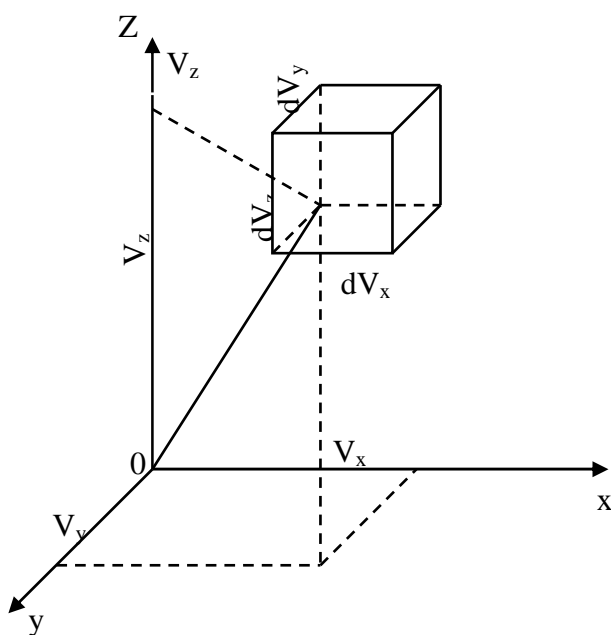
Идеал газдағы бір молекуланың жылдамдығы басқа молекулалармен соқтығысулар нәтижесінде жиі өзгеріп, әртүрлі мәндерге ие болады. Ал соқтығысулар кездейсоқ болатындықтан газдағы молекуланың жылдамдығында кездейсоқ шама деп қарастыруға болады.

Идеал газ молекулаларының қозғалысы негізінде жылдамдықтардың үлестіруін тағайындайық.

Біріншіден, жеке молекулалар кеңістіктің әртүрлі бағыттарына бірқалыпты тарайды. Яғни молекулалар үшін барлық бағыттар бірдей, қозғалыс изотропты.

Молекуланың жылдамдығының абсолют мәні және жылдамдық векторының кез келген оське құраушысы нольден шексіздікке дейінгі үзіліссіз мәндерге ие болады. Яғни жылдамдықтардың үлестіруі f - үзіліссіз функциямен сипатталады. Әрі, газ тепе-теңдік қалыпта болғандықтан, үлестіру функциясы уақытқа тәуелсіз болады. Бұл функцияның түрін анықтау үшін бір молекуланың жылдамдығы кеңістігіне ауысамыз. Үш тәуелсіз x, y, z осьтеріне молекуланың v жылдамдығының проекцияларын салайық (сурет 1). Ox осі-нің бойында молекуланың жылдамдығының v құраушысының v_x -тан $v_x + dv_x$ -ке дейін өзгеру ықтималдылығы

$$dw(v_x) = f(v_x^2) dv_x \quad (1)$$



Сурет 1. Жылдамдықтар кеңістігіндегі көлем элементі

Мұнда $f(v_x^2)$ функциясы тек жылдамдық құраушысының шамасына байланысты. Басқа осьтер үшін

$$dw(v_y) = f(v_y^2) dv_y \quad \text{және} \quad dw(v_z) = f(v_z^2) dv_z$$

Молекуланың бір уақыт мезетіндегі жылдамдығы v_x, v_y, v_z тен dv_x, dv_y, dv_z өсімшелер алуының ықтималдығы

$$dw(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) dv_x dv_y dv_z \quad (2)$$

Екінші жағынан, молекула жылдамдығының v_x, v_y, v_z құраушылары болуынан жылдамдық модулі мен бағыты да

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

кездейсоқ шамалар болатындығы шығады. Ал молекуланы $dv = dv_x dv_y dv_z$ жылдамдық көлемінде $f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ функциясының көмегімен табу ықтималдығы

$$dw(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z \quad (3)$$

(2) және (3) ықтималдықтарды салыстырсақ

$$f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (4)$$

одан $f(v^2)$ функциясының түрін анықтауға болады. (4)-ші теңдеуді $f(v^2)$ функциясының мынадай түрі қанағаттандырады:

$$f(v_x^2) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_x^2}, f(v_y^2) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_y^2}, f(v_z^2) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_z^2}$$

сонда

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = A e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Егер жылдамдықтың v_x құраушысы $-\infty$ тен ∞ -ке дейінгі мәндер қабылдайтын болса нормалау шарты

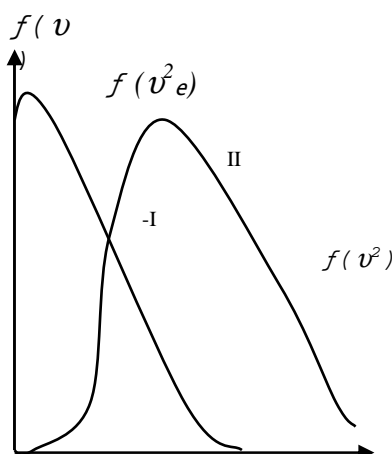
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x^2) dv_x = A^{\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = 1$$

Бұл интеграл жинақталған болуы үшін \exp теріс мәнге ие болуы керек. Сондықтан

$$f(v_x^2) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_x^2} \quad \text{және} \quad f(v^2) = A e^{-\alpha v^2} \quad (5)$$

$A^{\frac{1}{3}}$ тұрақтысын нормалау шартынан анықтаймыз:

$$A^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}, \quad \text{бұдан} \quad A = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3}$$



Сурет 2. Максвелл үлестіруі. I-жылдамдық құраушылары бойынша. II-жылдамдық модулі бойынша

Жылдамдықтың Ox осіне құраушысының орнына молекула жылдамдығының проекциясын кез келген ℓ бағытында қарастыруға болады.

Сонда

$$f(v_e) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_e^2} \quad (6)$$

Бұл 1860 жылы қорытып шығарылған Максвеллдің жылдамдықтар бойынша үлестіруі.

Максвелл үлестіруі 2-ші суретте көрсетілген (I сызық). Бұл үлестіру тек идеал газдар үшін ғана емес, кез келген классикалық статистикаға бағынатын бөлшектер үшін де дұрыс болады.

(6)-шы өрнек молекуланың жылдамдық құраушысы v_e белгілі бір ℓ бағытында $v_e + dv_e$ мәніне ие болу ықтималдығын көрсетеді.

Енді молекула жылдамдығының модулінің үлестіруін қарастырайық. Ол үшін (3) – ші өрнекті сфералық координаттар жүйесіне ауыстырамыз

$$dw(v, \varphi, \theta) = A e^{-\alpha v} v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$$

Молекуланың қозғалысы изотропты болғандықтан, бұрыштар бойынша интегралдау

$$dw(v) = A e^{-\alpha v^2} v^2 dv \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi A e^{-\alpha v^2} v^2 dv \quad (7)$$

Молекуланың жылдамдығының модулінің үлестіру функциясы

$$f(v) = 4\pi A v^2 e^{-\alpha v^2} \quad (8)$$

A – тұрақтысының мәнін пайдалансақ

$$f(v) = 4 \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot v^2 e^{-\alpha v^2} \quad (9)$$

Бұл үлестіру де Максвелл үлестіруі болады, оның графигі 2-ші суретте II- сызықпен көрсетілген.

(6) және (9)- шы өрнектер газдағы молекуланың қозғалысы жайында толық мағлұмат береді.

Тәжірибелік есептерде бір молекуланың емес, v_e және $v_e + dv_e$ жылдамдық интервалында бірнеше молекулалардың үлестіруі қарастырылады. Егер молекулалар саны N болса, онда жылдамдықтары v_e және $v_e + dv_e$ аралығында болатын молекулалар саны:

$$dn(v) = n(v)dv = Ndw(v) = Nf(v)dv$$

(6) және (9) теңдеулерден ықтималдық $dw(v)$ -ны алмастырсақ, жылдамдықтың құраушылары үшін

$$dn(v_e) = N \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_e^2} dv_e^2 \quad (10)$$

жылдамдық модулі үшін:

$$dn(v) = N \cdot 4 \cdot \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot v^2 e^{-\alpha v^2} dv \quad (11)$$

Бөлшектер саны $n(v)$ тек барлық бөлшектер санына нормаланады. $f(v)$ және $n(v)$ функцияларының арасындағы байланыс

$$f(v) = \frac{dn(v)}{Ndv} = \frac{n(v)}{N}$$

§3. Максвеллдің жылдамдық бойынша үлестіруінің абсолют температурамен байланысы

Өткен тақырыпта біз әртүрлі жағдайдағы түрлі газдар үшін α - параметрі белгісіз Максвелл үлестіруін қарастырдық. Температура өскенде молекулалардың жылдамдығы артады, яғни үлестіруде жоғары жылдамдықтағы молекулалардың үлесі ұлғаяды. Жылдамдықтар үлестіруіндегі

мұндай өзгерістер тек қана α -параметрі температураға тәуелді болса ғана бақыланады. Демек кинетикалық теория бойынша α -параметрі температураға тікелей байланысты.

Бірақ біз идеал газ моделіне әлі температура ұғымын енгізген жоқпыз. Абсолют температура – термодинамикалық параметр. Енді бұл ұғымға статистикалық мағына беру үшін жүйенің статистикалық және термодинамикалық параметрлерін өзара байланыстыру қажет.

Идеал газ бөлшектерінің қозғалмайтын қабырғаға түсіретін қысымын Максвелл үлестіруіндегі α - параметрі арқылы сипаттайық.

Молекулалар қабырғамен серпімді соқтығысқанда қозғалыс мөлшерінің z -осіне құраушысы mv_z таңбасын ($-mv_z$)-ке өзгертеді, ал v_x, mv_y құраушылары өзгеріссіз қалсын. Сонда соқтығысу нәтижесінде молекуланың импульсінің мәні

$$2mv_z \tag{12}$$

бұл өрнекті күш импульсы арқылы жазсақ (қабырғаның молекулаға әсер ету күші)

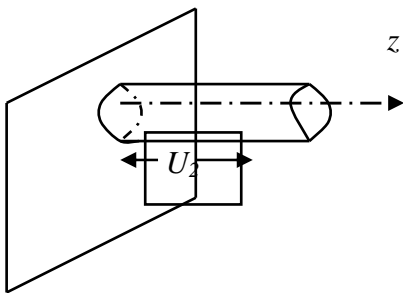
$$Ft = 2mv_z \tag{13}$$

Уақыт бірлігі ішінде қабырғаның молекулалармен соқтығысу нәтижесінде алатын жалпы импульсі аудан бірлігіне түсірілген газдың P қысымы болады.

Бұл p қысымды молекулалардың әртүрлі v_z жылдамдық пен қабырғаға түсіретін - $dp(v_z)$ қысымдарының қосындысы ретінде қарастыруға болады.

$dp(v_z)$ қысымын есептеу үшін жылдамдықтары v_z және $v_z + dv_z$ аралығында жатып, қабырғаның аудан бірлігімен соқтығысатын молекулалар санын $dn(v_z)$ анықтау қажет. (сурет 3.)

Газдың 1см^3 көлемінде n_0 молекула болсын сонда 1см^3 көлемдегі жылдамдықтары v_z және $v_z + dv_z$ аралығында жататын молекулалар саны



Сурет 3. Уақыт бірлігі ішінде молекулалардың қабырғамен соқтығысулар санын есептеу.

$$dn_0(v_z) = n_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_z^2} dv_z \tag{14}$$

Уақыт бірлігінде қабырғаның 1см^2 ауданымен соқтығысатын жылдамдығы v_z молекулалар ауданы 1см^2 , биіктігі v_z -тің сан мәніне тең болатын цилиндр ішіне орналасады

$$dn(v_z) = v_z \cdot dn_0(v_z) = v_z \cdot n_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_z^2} dv_z \tag{15}$$

Бұл молекулалардың қабырғаға түсіретін қысымы

$$dp(v_z) = 2mv_z dn(v_z) \tag{16}$$

ТОЛЫҚ ҚЫСЫМ

$$P = \int dp = \int 2mv_z dn(v_z)$$

Қабырғамен соқтығыстан молекулалардың жылдамдығы -0 ден $+\infty$ аралығында өзгеретін жағдайды қарастырайық

$$P = \int_0^{\infty} 2m v_z n_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_z^2} dv_z = 2mn_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} v_z^2 \cdot e^{-\alpha v_z^2} dv_z = \frac{mn_0}{2\alpha} \quad (17)$$

Алынған нәтижені идеал газдың бір молі үшін жазылған Клапейрон - Менделеев теңдеуімен салыстырайық

$$P = \frac{RT}{V}$$

бұдан $n_0 = \frac{N_0}{V}$, $R = kN_0$, мұнда N_0 - Авагадро саны, V -жүйенің көлемі, R – универсал газ тұрақтысы, k – Больцман тұрақтысы. Сонда

$$\frac{mn_0}{2\alpha} = \frac{kN_0 T}{V} = kTn_0$$

бұдан Максвелл үлестіруінің α - параметрі мен абсолют температураның арасындағы байланыс

$$\alpha = \frac{m}{2kT} \quad (18)$$

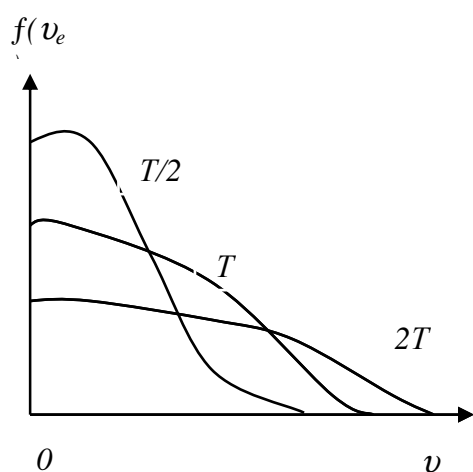
Максвелл үлестіруіне осы мәнді қойсақ

$$f(v_e^2) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (19)$$

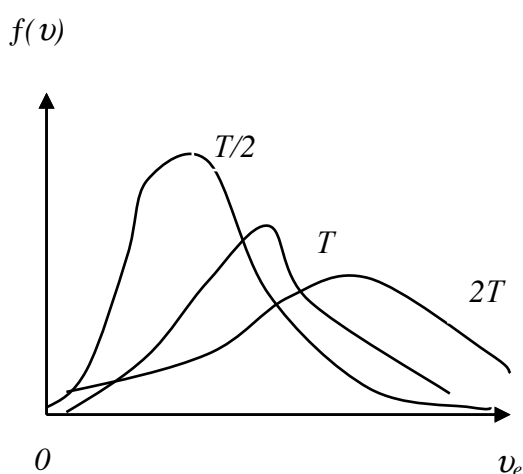
немесе

$$f(v) = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (20)$$

Әр түрлі температуралардағы Максвелл сызықтары 4,5-ші суреттерде келтірілген.



Сурет 4. Температура өзгергенде жылдамдықтар құраушысы бойынша Максвелл функциясының өзгеруі



Сурет 5. Жылдамдық модулінің үлестіруінің температура бойынша өзгерісі

Графиктерден температура артқан сайын барлық қисықтардың да жылдамдықтың жоғары мәндеріне қарай ығысатындығын көреміз. Бірақ, нормалау шарты бойынша жылдамдық осі мен қисықтар арасындағы аудан температураның кез келген мәнінде де тұрақты болуы қажет.

Молекулалардың жылдамдық бойынша үлестіруімен қатар көптеген жағдайларда $p = mv$ импульс, және

$$E = \frac{mv^2}{2} - \text{кинетикалық энергия бойынша да үлестірулері кездеседі:}$$

$$dw(p_x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi kTm}} \cdot e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x$$

және

$$dw(p) = 4\pi \sqrt{\frac{1}{(2\pi kTm)^3}} \cdot p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp$$

бұдан импульстің құраушысы мен модулінің үлестіруі

$$f(P_e^2) = \sqrt{\frac{1}{2\pi kTm}} \cdot e^{-\frac{p_e^2}{2mkTm}} \tag{21}$$

$$f(p) = 4\pi \sqrt{\frac{1}{(2\pi kTm)^3}} \cdot p^2 \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \tag{22}$$

Енді (21)- ші теңдеудегі жылдамдық орнына кинетикалық энергия $E = \frac{mv^2}{2}$ және $dE = mv dv$ енгізсек

$$dw(E) = 4\pi \sqrt{\frac{2E}{(2\pi kT)^3}} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

және энергия скаляр шама болғандықтан, энергияның Максвелл үлестіруі біреу ғана болады.

$$f(E) = \frac{2\sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{(kT)^3}} \tag{23}$$

§4. Максвелл үлестіруіндегі газ молекулаларының сипаттамалы жылдамдықтары

Максвелл үлестіруінің графигінен (сурет 2.) $dn(v)$ молекулалар санының v жылдамдықтың шамасына тәуелді екендігін көрдік. Мысалы бірдей жылдамдықтар интервалында жылдамдығы нольге жуық молекулалар аз болады да, керісінше, жылдамдықтары үлкен молекулалар өте көп болады. Максвелл сызығының максимум мәніне сәйкес келетін жылдамдықтың мәнін ең ықтимал жылдамдық деп атаймыз. Бұл мәнді анықтау үшін $f(v)$ функциясын туындылап, нольге теңестіреміз.

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{d}{dv} \left(4\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} v^2 \cdot e^{-\alpha v^2} \right) = 8\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} v e^{-\alpha v^2} - 8\alpha\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} v^3 e^{-\alpha v^2} = 0$$

бұл теңдеудің үш түбірі болады:

$$v_1 = 0, \quad v_2 = \infty, \quad v_3 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

Графиктен жылдамдықтың максимум мәнінің v_3 -ке сәйкес келетінін көреміз, яғни осы мән ықтимал мән болғаны $v_3 = v_{bt} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$, ал $\alpha = \frac{m}{2kT}$ болғандықтан

$$v_{bt} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \quad (24)$$

Кейде Максвелл үлестіруіне $C = \frac{v}{v_{bt}}$ айнымалысын енгізіп үлестіруді келтірілген түрде де жазуға болады.

$$dn(c) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} c^2 \cdot e^{-c^2} dc \quad (25)$$

Ең ықтимал жылдамдықтан басқа молекулалардың орта және орташа квадраттық жылдамдықтары да тағайындалады. Максвелл үлестіруінің орта жылдамдығын табу үшін орта мәнінің өрнегін пайдаланамыз

$$v = \int_0^{\infty} v f(v) \alpha v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{v_{bt}^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{v^2}{v_{bt}^2}} v^3 dv \quad (26)$$

немесе

$$\bar{v}_e = \int_{-\infty}^{\infty} v_e f(v_e^2) dv_e = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} v_e e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_e$$

бірінші өрнекте v -ны v^2 -қа ауыстырып интегралдасак:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4}{\pi d}} v_{bt} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{bt} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (27)$$

және

$$\bar{v}_e = 0 \quad (28)$$

ал орташа квадраттық жылдамдық

$$\overline{v^2} = 4\pi \int_0^{\infty} \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3kT}{m} \quad (29)$$

$$v_e^2 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} v_e^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_e = \frac{kT}{m} \quad (30)$$

(29)- шы өрнек жылдамдық модулі квадратының орта мәні, ал, (30)-шы өрнек жылдамдық құраушыларының квадратының орта мәні. Орташа квадраттық жылдамдық газдың кинетикалық энергиясын анықтайды. Газдың кинетикалық энергиясы оны құрайтын молекулалардың кинетикалық энергияларымен анықталады.

$$E_{кин} = \sum_{i=1}^{n_0} \frac{mv_i^2}{2} = \frac{mn_0}{2} \overline{v^2} = \frac{\rho v^2}{2} \quad (31)$$

(24)- ші теңдеуді пайдаланып (17) - ші қысым өрнегін мынадай түрде жазуға болады

$$P = \frac{mn_0}{2 \cdot \alpha} = mn_0 \overline{v_z^2} = \frac{mn_0 \overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{g v^2}{2} = \frac{2}{3} \epsilon_{кин} \quad (32)$$

Яғни идеал газдың қысымы кинетикалық энергияның тығыздығына тура пропорционал.

Жеке молекуланың орташа кинетикалық энергиясы $E_{орт} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \overline{v^2}$ мұнда $v^2 = \frac{3kT}{m}$ мәнін қойсақ

$$E_{орт} = \frac{3}{2} kT \quad (33)$$

Демек молекуланың ілгерлемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы газдың табиғатына тәуелсіз, газдың абсолют температурасына пропорционал болады. Яғни, абсолют температураны молекуланың кинетикалық энергиясының өлшемі ретінде қарастыруға болады.

§5. Идеал газ моделі мен нақты газ арасындағы сәйкестілікті бағалау

Идеал газ күйін сипаттайтын (32) -ші теңдеуді Клапейрон-Менделеев теңдеуімен салыстыру нәтижесінде орташа кинетикалық энергияның өлшеу бірлігі болып табылатын абсолют температура ұғымын енгізу мүмкін болды:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (34)$$

Абсолют температура ұғымын енгізгеннен кейін V көлемдегі N бөлшектен тұратын идеал газдың Клапейрон-Менделеев теңдеуі былай жазылады:

$$PV = kNT \quad (35)$$

Сонымен Клапейрон-Менделеевтің күй теңдеуі және оның салдары Бойль-Мариотт, Шарль және Гей-Люссак заңдарымен сипатталатын нақты газды идеал газ ретінде қарастыруға болады.

Нақты газдарды зерттеу нәтижесінде нақты газ неғұрлым сирек болса оның идеал газға ұқсас болатындығы байқалады. Белгілі бір қысым мен температурада кез келген нақты газды идеал газ түрінде қарастыруға болады. Ол үшін нақты газ сиретілген, яғни үш молекуланың өзара бір мезетте соқтығысу ықтималдығы өте аз болуы қажет. Әрине нақты және идеал газ молекулаларының арасындағы алшақтықта аз емес. Нақты газ молекулаларының соқтығысулары әр уақытта да абсолют серпімді бола бермейді, молекулалар тікелей соқтығысудан басқа

жағдайларда да әсерлеседі. Әсерлесу потенциалының түрі де идеал газдардағыдан өзгеше, әрі нақты газ молекулаларының ішкі еркіндік дәрежелері де пайда болады. Бірақ кейбір жағдайларда мұндай қайшылықтарды ескермеуге болады. Мысалы, онша жоғары емес температураларда нақты газ молекулаларының өзара және ыдыс қабырғаларымен соқтығысуы серпімді, ал газ сиретілген жағдайда молекулалардың ара қашықтықтары олардың әсерлесу радиусынан көп үлкен. Яғни, молекулалардың өзара әсерлесуін ескермеуге болады. Бұл жағдайларда нақты газ идеал газбен бірдей, оның күйі идеал газ тәрізді Клапейрон-Менделеев теңдеуімен сипатталады.

Өрине нақты газ молекулаларының ішкі еркіндік дәрежелерінің болуы жылу сиымдылық, адиабаттық көрсеткіш, ішкі энергия сияқты шамалардың идеал газдағы осы көрсеткіштермен арасындағы алшақтықты туғызады. Бұл жағдайда көбінесе еркіндік дәрежесінің саны тұрақты бір, екі атомды идеал газдарды қарастырған ыңғайлы.

Әсерлесу күштерінің өрісі арқылы анықталатын нақты газ молекулаларының мөлшері негізінен молекулалардың еркін жүру жолына тәуелді, диффузия, тұтқырлық жылу өткізгіштігі сияқты коэффициенттердің мәндерін өзгертеді.

Ал нақты газдардың тығыздығы артқан сайын молекулалардың өзара жақындауы күшейеді, бұл жағдайда тартылыс күші, молекулалардың тебілу күші сияқты шамаларды ескермеу мүмкін болмайды. Сонымен қатар молекулалардың жұпталып соқтығысуынан басқа үш ретті, одан да көп соқтығысуларының саны арта бастайды. Әсіресе, төменгі температураларда екі немесе үш молекуладан тұратын құрылымдар да көбейеді.

Сонымен тығыздық пен қысым көбейіп, температура төмендегенде нақты газдың қасиеті идеал газдан өзгеше бола бастайды. Нақты газдар Менделеев-Клапейрон теңдеуін қанағаттандырмайды, басқа күй теңдеулерін енгізу қажет. Мұндай теңдеудің мысалы ретінде жалпы физика курсынан белгілі Ван-дер-Ваальс теңдеуін қарастыруға болады.

N бөлшектен тұратын жүйе үшін бұл теңдеу

$$\left(p + \frac{a_0 N^2}{V^2} \right) (V - \epsilon_0 N) = kNT \quad (36)$$

мұнда ϵ_0 – тұрақтысы арқылы тебілу күштері ескеріледі және ол төрт еселенген молекула көлеміне тең, a_0 коэффициенті молекулалардың өзара тартылысын сипаттайды.

Ван-дер-Ваальс теңдеуі жүйедегі молекулалардың әсерлесуін тек бірінші дәрежеде ғана жуықтап сипаттайды. Бұл теңдеу тарихи тұрғыдан ең алғаш рет бу-сұйық фазалық өтудің үзіліссіз екендігін және дағдарыс нүктесінің болуын түсіндіре алды. Бірақ көптеген зерттеулер еш бір нақты газ немесе сұйықтың Ван-дер-Ваальс теңдеуімен дұрыс сипатталмайтындығын көрсетті.

Нақты газдарды талдау барысында нақты газ молекулаларының жылдамдық бойынша үлестіруін де білу қажет болады. Бұл молекулалардың жылдамдығы Максвелл үлестіруіне сәйкес келе ме деген сұрақ туады.

Бұл сұраққа жауап іздеуде, яғни жалпы газдардағы молекулалардың жылдамдық бойынша үлестіруін анықтау үшін Штерн, Комптон, тағы басқалары өте көп тәжірибелер жасады.

Тәжірибелерде бір жағынан газды сипаттайтын негізгі параметрлерді анықтауға мүмкіндік болды, екінші жағынан жылдамдықтың v_x , v_y , v_z құраушы-ларының өзара тәуелсіз екендігі және тепе-теңдік қалыптағы газ молекулаларының изотропты қозғалыста болатындығы тексерілді.

Нақты газдардағы молекулалардың Максвелл үлестіруіне бағынатындығын тәжірибеде тексеру өте қиынға соқты, сондықтан әр түрлі металл (висмут, кадмий, цезий т.б) буларының вакуумдағы қозғалысы зерттелді.

Метал буларымен тәжірибелер жылдамдықтары v мен $v+dv$ аралығында жататын молекулалар саны Максвелл үлестіруімен сипатталатындығын көрсетеді.

Сонымен нақты газдардың молекулаларының жылдамдық бойынша үлестіруі Максвелл заңына бағынатындығы тәжірибелік негізде дәлелденді.

Есептер мен жаттығулар

1. Идеал газдың екі молекуласының салыстырмалы жылдамдығының орта мәнін есептеңдер.

Шешуі:

Бір молекуланың жылдамдығы \vec{v}_1 , ал екіншісінікі \vec{v}_2 болу ықтималдығын жазайық. Ықтималдықтарды көбейту теоремасы бойынша

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^3 e^{-\beta(\vec{v}_1, \vec{v}_2)} d\vec{v}_{1x}, \vec{v}_{(2)} \quad /1/$$

мұндағы

$$\beta = m/2kT \quad /2/$$

механика курсынан екі бөлшектен тұратын жүйелер қозғалысы осы жүйенің массаларының ортасының қозғалысына ауыстыруға болатындығы белгілі.

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$$

/мұнда $m_1 = m_2 = m$ /. Масса ортасының қозғалыс жылдамдығы

$$\vec{v} = \dot{\vec{R}} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2)$$

Егер екі бөлшектің арасындағы қашықтық $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ болса, екінші бөлшектің бірінші бөлшекке қарағанда салыстырмалы жылдамдығы

$$\vec{u} = \dot{\vec{r}} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

\vec{v}_1 және \vec{v}_2 жылдамдықтар \vec{v} және \vec{u} шамаларымен байланысты болғандықтан молекулалардың масса ортасының жылдамдығы \vec{v} , салыстырмалы жылдамдығы \vec{u} болуының ықтималдығы бөлшектердің жылдамдықтары \vec{v}_1 және \vec{v}_2 ықтималдықтарымен бірдей. Сонда \vec{v} және \vec{u} жылдамдықтарының ықтималдықтарының үлестіруін анықтау үшін /1/-ші өрнекте v_x, v_y, v_z және u_x, u_y, u_z айнымалыларына ауысу қажет. Ескі және жаңа айнымалылардың өзара байланысы:

$$\begin{aligned} v_{1x} &= v_x - \frac{1}{2}U_x, & v_{2x} &= v_x - \frac{1}{2}U_x \\ v_{1y} &= v_y - \frac{1}{2}U_y, & v_{2y} &= v_y - \frac{1}{2}U_y \\ v_{1z} &= v_z - \frac{1}{2}U_z, & v_{2z} &= v_z - \frac{1}{2}U_z \end{aligned}$$

Якобиан түрлендіруін пайдалансақ

$$\frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial(v_x, v_y, v_z, U_x, U_y, U_z)} = 1$$

және

$$v_1^2 + v_1^2 = 2v^2 + \frac{1}{2}U^2$$

Бұдан

$$dW(\vec{v}, \vec{U}) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-2\beta v^2} dv_x dv_y dv_z \quad (3)$$

Масса ортасының жылдамдығы үшін және

$$dW(\vec{U}) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{U^2}{2}} dU_x dU_y dU_z$$

салыстырмалы жылдамдықтар үшін β – шамасының анықтамасынан екі Максвелл үлестіруі алуға болады: жылдамдығы v , массасы екі еселенген бөлшек үшін және жылдамдығы U , массасы $\frac{m}{2}$ бөлшек үшін.

Егер екі бөлшек үшін қатаң байланысқан болса жылдамдықтар үшін Максвелл үлестіруі /3/-ші өрнекпен сипатталар еді. Екінші жағынан салыстырмалы жылдамдық екі бөлшектен тұратын жүйенің еркіндік дәрежесі болып табылады. Екінші бөлшектің қозғалысын әр уақытта да қозғалмайтын бірінші бөлшекпен салыстыру арқылы қарастыруға және екінші бөлшектің массасын келтірілген массаның жартысына тең деп қабылдауға болады:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}$$

Егер орташа жылдамдық үшін Максвелл үлестіруінде $m = \mu$ деп қабылдасақ салыстырмалы жылдамдықтардың орта мәні

$$U = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{2} \cdot \bar{v}$$

мұнда \bar{v} – молекулалардың жылулық қозғалысы жылдамдықтарының орта мәні.

2. Сутегі, азот және оттегі молекулаларының 273^0 К температурадағы орташа жылдамдықтарын анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } v_{H_2} = 1698 \text{ м/с}; \quad v_{N_2} = 454 \text{ м/с}; \quad v_{O_2} = 424 \text{ м/с}.$$

3. Жылдамдықтар Максвелл үлестіруімен сипатталады деп қабылдап қалыпты жағдайда 1 с уақыт ішінде 1 см^2 ауданмен соқтығысатын азот молекулаларының санын табыңдар.

Шешуі: 1 с ішінде 1 см^2 ауданы арқылы өтетін, жылдамдық құраушылары v_z тең $v_z + dv_z$ аралығында жататын молекулалар саны

$$d\eta(v_z) = v_z \cdot \eta_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_z^2} dv_z$$

ыдыстың қабырғасымен тек қана газдан қабырғаға қарай қозғалатын, яғни жылдамдықтың v_z – құраушысының мәндері 0 мен $-\infty$ аралығында орналасатын молекулалар соқтығысады. Сонда мұндай молекулалардың толық саны

$$v = \int (d\eta(v_z)) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \eta_0 \int_0^{\infty} v_z e^{-\alpha v_z^2} dv_z = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \eta_0 \left(\frac{-e^{-\alpha v_z^2}}{2\alpha} \right) \Big|_0^{\infty} = \frac{\eta_0}{2\sqrt{\alpha\pi}} = \frac{\eta_0 \bar{v}}{4}$$

қалыпты жағдайда $\eta_0 = 2.69 \cdot 10^{19}$, ал азот молекулаларының орташа жылдамдығы (2-есеп) $\bar{v}_{N_2} = 454$ м/с. Сонымен, 1 с уақыт ішінде ыдыс қабырғасының 1 см^2 ауданымен соқтығысатын азот молекулаларының саны $3,54 \cdot 10^{23}$.

4. Температурасы 300^0 К сутегі атомдарының қандай бөлігінің жылдамдықтары 1800 бен 1810 м/с аралығында жататындығын бағалаңдар.

Шешуі:

$$\Delta\eta(v) = N \cdot 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \Delta v$$

өрнегін пайдаланайық.

$\frac{\Delta\eta(v)}{N}$ қатынасы біз іздеп отырған аралықтағы сутегі молекулаларының үлесін көрсетеді.

Жоғарыдағы өрнеке барлық сан мәндерін қойсақ:

$$\frac{\Delta\eta(v)}{N} = 5,1 \cdot 10^{-3}$$

5. Температурасы 273^0 К азот молекулаларының қандай бөлігінің жылдамдықтарының 250 мен 255 м/с аралығында болатындығын анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } 1,09 \cdot 10^{-2}$$

6. Жылдамдықтары ең ықтимал жылдамдықтан артық болатын молекулалардың үлесін табыңдар.

$$\text{Жауабы: } \frac{\eta(v > v_{bt})}{N} = 0,57 = 57 \%$$

7. Ең ықтимал жылдамдықтан артық болатын молекулалардың үлесін табыңдар.

$$\text{Жауабы: } \frac{\eta}{N} \approx 0,39$$

8. Жылдамдықтарының модулі $v = \frac{v}{2}$ және $v = 2v_{bt}$ аралығында орналасатын молекулалардың үлесін бағалаңдар.

$$\text{Жауабы: } \frac{\Delta\eta}{T} = 87 \%$$

9. Изотропты, абсолют мәні v_0 бірдей жылдамдықпен таралатын бөлшектердің салыстырмалы жылдамдығын табыңдар.

$$\text{Жауабы: } \bar{q} = \frac{4}{3} v_0$$

4 тарау. Тепе-теңдікте емес күйдегі үрдістер

§1. Молекулалардың еркін жүру жолы. Тасымалдау құбылыстары

Термодинамикадан тепе-теңдік күйдегі жүйенің күй теңдеуі

$$F(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

түрінде берілетіндігі белгілі. Бірақ табиғаттағы құбылыстар негізінде тепе-теңдік күйде болмайды. Мұндай үрдістердің P , V , T параметрлері жүйенің x , y , z координаталары мен уақытқа тәуелді болады:

$$F(p, V, T, x, y, z, t) = 0 \quad (2)$$

Тепе-теңдікте емес күйдің негізгі ерекшелігі-жүйенің өздігінен тепе-теңдік күйге ұмтылуы. Жүйені тепе-теңдік емес күйде ұстайтын шарттар мен себептер жойылған бойда жүйе өздігінен ықтимал тепе-теңдік күйге ауысады. Жүйенің мұндай өздігінен тепе-теңдік күйге келуі релаксация деп аталады. Сонымен, тепе-тең емес процестің негізгі ерекшелігі термодинамикалық параметрлердің уақытқа тәуелділігінде.

Жүйенің тепе-тең күйге ауысуы біртіндеп, сатылай жүреді және белгілі бір заңдылықтарға бағынады. Мысалы, кез келген термодинамикалық күйдің өзгеру жылдамдығы ξ тепе-теңдіктен аз шамаға ауытқуы осы параметрдің лездік мәні $\xi(t)$ мен тепе-теңдіктегі мәні ξ_0 айырымына пропорционал:

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau}(\xi - \xi_0) \quad (3)$$

Бұл теңдеудің шешуі ξ параметрінің уақытқа экспонентті тәуелділігімен анықталады:

$$\xi(t) = \xi_0 + C e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

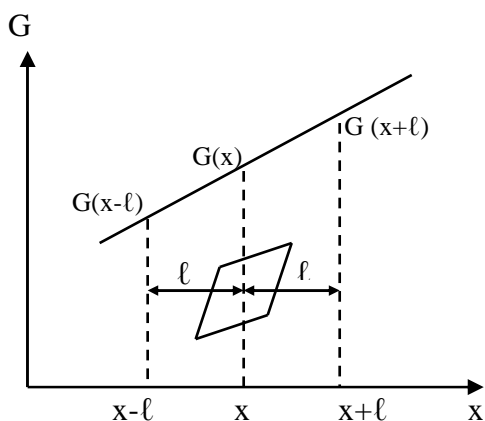
ξ параметрінің тепе-теңдік мәні ξ_0 ауытқу уақыты τ -дың e -есеге кемітін мәні осы параметрдің релаксация уақыты деп аталады.

Егер газ тепе-теңдікте болмаса, онда газдың әртүрлі физикалық шамаларының градиенттері болатындығы (2)-ші теңдеудің салдары болып табылады. Егер мұндай градиенттерді сыртқы әсерлесудің күшімен ұстап тұрмаса молекулалардың ретсіз жылулық қозғалысы нәтижесінде кез келген шаманың кеңістіктік градиенті сорылады, уақыт бойынша кемиді. Мұндай процестердің релаксация уақыты молекулалардың соқтығысу саны n мен молекулалардың бір-бірімен энергия немесе импульс алмасуларының P ықтималдығымен анықталады.

Екінші жағынан жүйедегі кеңістіктік градиенттерді сыртқы әсерлермен ұстап тұру да (мысалы, температуралар немесе жылдамдықтар айырымы) жиі кездеседі. Бұл жағдайда молекулалық қозғалыс ортада энергияның немесе импульстің градиентке үзіліссіз тасымалдауына ұшыратады.

Жүйенің белгілі бір физикалық шамасының градиенті болуынан молекулалардың ретсіз қозғалысы молекулалардың осы шаманың градиентін қарсы бағытта үзіліссіз тасымалдауына ұшыратады. Градиенттің аз мәндері үшін физикалық шаманың ағыны осы шаманың градиентіне пропорционал болады, ал пропорционалдық коэффициент тасымалдау коэффициенті деп аталады. Молекуланың ℓ шамаға ығысып, оның кейбір қасиеттерін басқа молекулаға беруі белгілі бір физикалық шаманың ағынының пайда болуына себеп болатындығын көрсетейік.

Молекуланың тасымалын сипаттайтын кез келген шаманың G градиенті болсын. Сонда $(x - \ell)$ нүктесінде шамасы $G(x - \ell)$ молекулалар $\frac{dG}{dx}$ градиенті бағытында қозғалып бір-екі соқығыстан кейін шамасы $G(x)$ болатын x нүктесінде өзі алып келген $G(x - \ell)$ шамасын



Сурет 1. Тасымалдау құбылысын түсіндіру

$G(x)$ – ке ауыстырады, яғни x нүктесіндегі $G(x - \ell)$ шамасының мәні азайтады (сурет 1.) $(x + \ell)$ нүктесінен x нүктесіне қарсы бағытта қозғалатын молекулалар бұл нүктеге $G(x + \ell)$ шамасын әкеледі, x нүктесіндегі G шамасы артады. $G(x + \ell)$ -дің мәні $G(x - \ell)$ -ден үлкен болғандықтан, x нүктесі арқылы $(x + \ell)$ нүктесімен $(x - \ell)$ -ге дейінгі аралықта G шамасының мәні үзіліссіз тасымалданады. Мұндағы ℓ ұзындығы молекуланың тасымалданатын қасиеті толық алмасатын қашықтық. Бұл ұзындық еркін жүру ықтималдығымен дәл келуі міндетті емес.

Молекулалар таситын физикалық шаманың ағыны dG/dx градиентінің шамасына, ℓ ұзындығына және тасымалдауға қатысатын молекулалар санына

пропорционал.

Мұндай заңдармен көптеген қайтымсыз үрдістер сипатталады, мысалы, жылу ағынының жылу өткізгіштігі температураның градиентіне пропорционал $Q = -\lambda \text{grad } T$. Бұл жағдайда молекулалар кинетикалық энергияны тасымалдайды.

Ішкі үйкеліс күштері Ньютон заңымен анықталады $F = \eta s \cdot \frac{du}{dz}$. Мұнда молекулалар импульсті тасымалдайды.

Диффузия құбылысында молекулалар ағыны концентрацияның градиентіне $\vec{j} = -D \text{grad } c$ пропорционал, бұл жағдайда заттың химиялық, физикалық қасиеттері мен сипаттамалары тасымалданады.

Электр өткізгіштікте ток тығыздығы потенциалдың градиентіне $\vec{j} = -q \text{grad } \phi$ пропорционал. Мұнда электрондар мен иондар зарядтарды тасымалдайды. Мұндай және осыған ұқсас физикалық құбылыстарды біріктіріп тасымалдау құбылыстары деп атайды.

Зарядтардың диффузия ағынын макроскопиялық түрде сипаттайтын $\vec{j} = -D \text{grad } c$ өрнегі Фиктің бірінші заңы деп аталады. Бұл өрнекті кеңейтілген түрде жазсақ:

$$j_D = -D \cdot \left(\bar{l}_x \frac{\partial c}{\partial x} + \bar{l}_y \frac{\partial c}{\partial y} + \bar{l}_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (5)$$

Егер диффузия ағысы тек x осінің бойымен бағытталса, онда $\vec{j}_D^x = -D \cdot \bar{e}_x \frac{\partial c}{\partial x}$ векторлық белгіні ескермеуге болады, сонда

$$j_D^x(x, t) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (6)$$

Бұл Фиктің бірінші заңының бір өлшемді түрде жазылуы.

Егер жүйеде T температураның біртекті емес үлестіруі байқалса, онда шамасы кемитін j_T жылу ағыны пайда болады, яғни

$$\vec{j}_T = -k \text{grad} T \quad (7)$$

мұндағы k - ортаның жылу өткізгіштік коэффициенті. (7)-ші өрнек Фурье заңы деп аталады. Бұл заң ортада молекулалардың жылулық ретсіз қозғалысы есебінен жылу берілуін – жылу өткізгіштік құбылысын сипаттайды.

§2. Молекулалар шашырауының толық қимасы

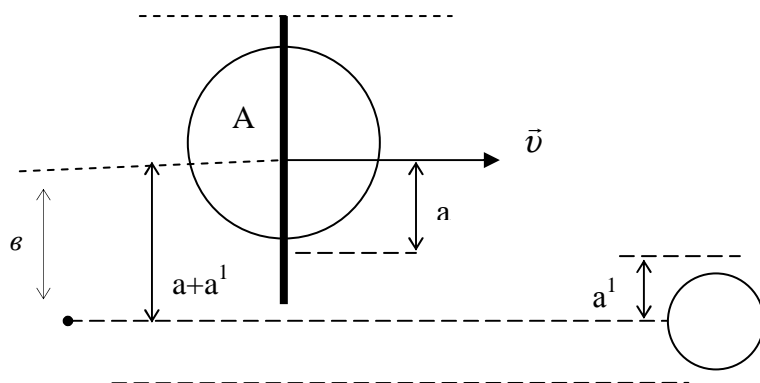
Сиретілген газ молекулаларының соқтығысуын қарастырайық. Молекуланың басқа молекулалармен соқтығысуын кездейсоқ уақиға деп қарастыруға болады. Сонымен қатар dt аз уақыт аралығында молекуланың басқа молекуламен соқтығысу ықтималдығы соқтығысуға дейінгі болған үрдістерге тәуелсіз деп аламыз. Берілген бір молекуланы белгілі бір уақыт мезетінде қарастырайық. t уақыттан кейін оның келесі молекуламен соқтығысу ықтималдығын $P(t)$ мен белгілейік. Қозғалыстағы молекуланың келесі молекуламен соқтығысқанға дейінгі τ орташа уақытын молекуланың еркін жүруінің орташа уақыты деп атайды.

Молекуланың кез келген екі соқтығысу аралығында жүретін жолы орташа еркін жүру жолы деп аталады.

$$\ell = \bar{v} \cdot \bar{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \bar{\sigma}} \quad (8)$$

мұндағы $\bar{\sigma}$ – шашыраудың толық қимасы.

Жалпы бөлшектердің арасындағы толық әсерлесу, шашырау құбылыстарын зерттеу барысында көлденең қима ұғымы енгізіледі. Молекулалардың соқтығысуын қарастырайық. A молекуласы A^1 молекуласына \vec{v} жылдамдықпен жақындасын. Ең мүмкін қашықтыққа жақындағанда молекулалардың центрлерінің арасы b болсын (сурет 2).



Сурет 2. Радиустары a және a^1 қатты шарлардың соқтығысуы. Жуан вертикаль сызық ойша алынған диск, оның радиусы $(a+a^1)$

Молекулалардың арасындағы әсерлесу күші радиустары a және a^1 қатты шарлар соқтығысқанда пайда болатын күшке ұқсас деп қабылдайық. Сонда, егер қашықтық $b > (a+a^1)$ болғанда молекулалар әсерлеспейді, ал $b < (a+a^1)$ болғанда молекулаларға үлкен күштер әсер етеді. Бұл жағдайда молекулалар соқтығысқанда олардың жылдамдықтары елеулі түрде өзгереді, бұл құбылысты молекулалардың шашырауы деп атайды. Молекулалардың соқтығысу шартын тағайындау үшін A молекуласын радиусының радиусы $(a+a^1)$ диск қоршаған деп қабылдальық.

Дискінің центрі молекуланың центрімен сәйкес келеді, диск жазықтығы салыстырмалы \vec{v} жылдамдыққа перпендикуляр болады (сурет 2.). Екі молекула соқтығысуы үшін A^1 молекуласының ортасы беттік ауданы болатын b дискінің алатын көлемнің ішінде болуы қажет. Бұл беттің шамасы

$$\bar{\sigma} = \pi(a + a^1)^2 \quad (9)$$

егер молекулалар бірдей болса

$$b = \pi d^2 \tag{10}$$

мұнда $d=2a$ – молекуланың диаметрі. b - екі молекуланың соқтығысуын сипаттайтын толық қима деп аталатын шама.

Әрине, нақты молекулалардың арасындағы әсерлесу күштері екі қатты сфераның әсерлесуіндегі күштерден көп күрделі. Қатты сфералардың соқтығысуын тек екі молекуланың арасында үлкен тебілу күштері болғанда ғана пайдалануға болады. Бірақ молекулалардың арасы алшақтағанда олардың арасында әлсіз тартылу күштері болады.

Екі молекуланың соқтығысуын дәл есептеу үшін әсерлесудің эффективті қимасы деп аталатын шама енгізіледі. Егер екі молекуланың арасындағы әсер күштері белгілі болса кванттық механика эффективті қиманы дәл есептей алады.

Идеал газдың күй теңдеуін пайдаланып, (8)-ші өрнектегі n -молекулалар санын p орташа қысым мен газдың T абсолют температурасын анықтауға болады. $p=nkT$ болғандықтан (8)-ші теңдеуді мынадай түрде жаза аламыз.

$$\ell = \frac{kT}{\sqrt{2} p \cdot b} \tag{11}$$

яғни, берілген температурада орташа еркін жүру жолы қысымға кері пропорционал.

Молекулалардың арасындағы әсерлесу күштерінің потенциалын дәл ескеру нәтижесінде еркін жүру жолының температураға тәуелділігі Сазерленд өрнегімен тағайындалады:

$$\ell_T = \ell_\infty \cdot \frac{T}{T + C} \tag{12}$$

мұнда ℓ_∞ - қатты сфералық молекулалардың еркін жүру жолы, C - әр газ үшін әртүрлі болатын Сазерленд тұрақтысы.

Молекулалардың соқтығысуының орташа уақытын анықтау үшін $\bar{\ell}$ еркін жүру жолын молекулалардың \bar{v} орташа жылдамдығына бөлеміз

$$\tau = \frac{\bar{\ell}}{\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2} n d^2 n \bar{v}} = \frac{1}{Z} \tag{13}$$

§3. Бөлшектердің еркін жүру жолдарының үлестіруі

Көптеген жағдайларда молекулалардың орташа еркін жүру жолдарымен қатар еркін жүру жолының орташа шаманың төңірегінде үлестіруін де анықтау қажет болады.

Еркін жүру жолдарының үлестіруін тағайындау үшін еркін жүрулерді кездейсоқ шама деп қабылдаймыз. Алдымен молекуланың белгілі бір уақыт мезетінен бастап жүрген жолын анықтайық. Молекуланың ℓ жолды соқтығысуыз өтетіндігінің ықтималдығы \bar{v} . Ал, $(\ell + d\ell)$ жолды соқтығысуыз өту ықтималдығы $W(\ell + d\ell)$. Егер $(\ell + d\ell)$ жолда соқтығысудың болмауын ℓ және $d\ell$ жолдардағы соқтығысудың тәуелсіздігіне байланысты күрделі уақиға деп есептесек

$$W(\ell + d\ell) = W(\ell)W(d\ell) \tag{14}$$

$W(d\ell)$ ықтималдығын $(1 - W(d\ell))$ соқтығысудың болу ықтималдығымен алмастырайық. Сонда $d\ell$ жолда соқтығысудың болу ықтималдығы осы ұзындыққа пропорционал: $1 - W(d\ell) = a d\ell$. Енді (14)-ші өрнек мынадай түрге келеді:

$$W(\ell + d\ell) = W(\ell) \cdot [1 - a d\ell] \quad (15)$$

$W(\ell)$ үзіліссіз функция болса $W(\ell + d\ell)$ ықтималдығын мынадай түрде жазуға болады.

$$W(\ell + d\ell) = W(\ell) + \frac{dW}{d\ell} d\ell \quad (16)$$

(16)-ны (15)-ші өрнекке қойсақ,

$$W^1(\ell) = -a W(\ell) \quad (17)$$

Бұл теңдеуді интегралдасақ,

$$W(\ell) = \text{const} e^{-a\ell} \quad (18)$$

(18)-ші өрнектен молекулалардың еркін жүру жолдарының үлестіруі экспоненциалдық заңға бағынатындығын көреміз. Бұл үлестіруді нормалап, $\bar{\ell}$ орташа еркін жүру жолын енгізсек

$$W(\ell) = \frac{1}{\bar{\ell}} e^{-\frac{\ell}{\bar{\ell}}} \quad (19)$$

Еркін жолдардың үлестіруінің бұл заңы әдейі қойылған тәжірибелер нәтижесінде дәлелденген.

Енді еркін жүру жолдарының абсолют мәндерінің үлестіруін жылдамдықтардың Максвелл үлестіруімен салыстырып қарастырайық.

$$dW(\ell_x) = f(\ell_x) d\ell_x \quad (20)$$

(20)- еркін жүру жолының O_x -осіне құраушысының ℓ_x және $\ell_x + d\ell_x$ аралығындағы мәнге ие болуының ықтималдығы болсын. Осы тәрізді O_y , O_z осьтеріне де құраушыларды да жазуға болады. ℓ_x, ℓ_y, ℓ_z жолдары біріне-бірі тәуелсіз және $f(\ell)$ функциясы тек ℓ шамасына тәуелді деп қарастырайық. Сонда молекуланың $\ell = \sqrt{\ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2}$ еркін жүру жолына тең шамаға ие болу ықтималдығы

$$\begin{aligned} dW(\ell) &= dW(\ell_x) dW(\ell_y) dW(\ell_z) = f(\ell_x) f(\ell_y) f(\ell_z) d\ell_x d\ell_y d\ell_z = \\ &= f(\ell) d\ell_x d\ell_y d\ell_z \end{aligned} \quad (21)$$

Бұл теңдеуді еркін жүру жолдарының үлестіруін жылдамдықтардың Максвелл үлестіруімен бірдей түрде беретін мынадай функция қанағаттандырады:

$$f(\ell_x) = A^{1/3} e^{-a\ell_x^2}$$

Егер ℓ еркін жүрудің абсолют мәндері ғана қажет болса Максвелл үлестіруі сияқты ол да

$$dW(\ell) = 4\pi \sqrt{\left(\frac{1}{\pi \ell_{\text{б}}^2}\right)^3} \ell^2 e^{-\frac{\ell^2}{\ell_{\text{б}}^2}} d\ell \quad (22)$$

мұндағы $\ell_{\text{в}}$ -еркін жүру жолының ең ықтимал мәні ол ℓ шамасының орта мәнімен мынадай байланыста

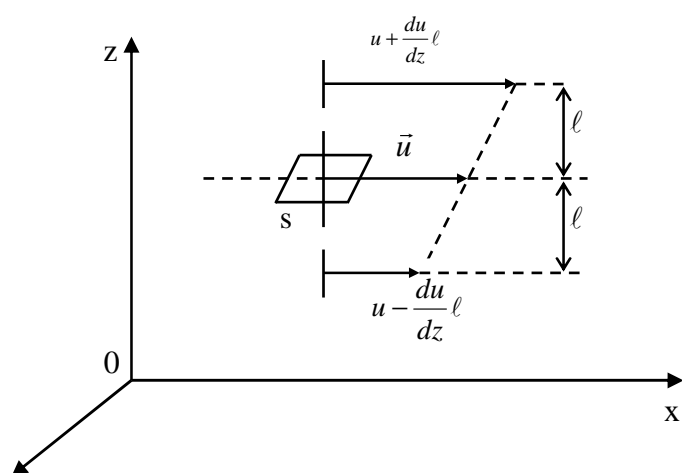
$$\bar{\ell} = \ell_{\text{в}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (23)$$

§4. Тұтқырлық және импульсті тасымалдау

Сұйықтағы немесе газдағы макрообъектіні қарастырайық. Объект орналасқан орта тыныштық күйде болып, оған сыртқы күштер әсер етпесін. Егер объект тепе-теңдік күйде болса, ол да тыныштық күйде болады. Егер дене ортада қозғалса, онда орта тыныштық күйде болмайды. Тепе-теңдік күйге келтіруге тырысатын молекулалық әсерлесулер қозғалыстағы объектіге әсер етіп оны тежеуге бағытталған макрокопиялық үйкеліс күштерін тудырады. Жуықтап алғанда бұл күштер объектінің жылдамдығына пропорционал және ол объектінің қозғалысы тоқтағанда нольге тең болады. Үйкеліс күштерінің шамасы тұтқырлық деп аталатын ортаның қасиеттеріне тәуелді. Ұсімдік майында немесе балдағы қозғалатын денеге суға қарағанда шамасы көп үлкен үйкеліс күші әсер етеді. Демек, өсімдік майының немесе балдың тұтқырлығы сумен салыстырғанда жоғары.

Енді сиретілген газдардағы тұтқырлық құбылысының микроскопиялық табиғатын қарастырайық. Газ қозғалмайтын xOy жазықтығында Ox осінің бойымен қозғалысы.

Ішкі үйкелістердің салдарынан газ ішінде Oz осімен бағытталатын жылдамдық градиенті орнайды. (сурет 3.)



у Сурет 3. Тұтқырлық коэффициентін есептеу

Oz осінің бойымен бағытталған молекулалар, жылдамдық градиентіне байланысты, жылдамдығы жоғары қабаттан жылдамдықтары төмен қабаттарға ауыса бастайды, яғни, бұл молекулалар импульстер тасымалдай алады. Жылдамдықтары әр түрлі қабаттар арасында қозғалатын молекулалар қабаттардың қозғалыстарын үдетуі де, жайлатуы да мүмкін. Ньютон заңы бойынша

$$F = \eta s \frac{du}{dz} \quad (24)$$

Аудан бірлігіне әсер ететін F –күші уақыт бірлігі ішіндегі импульстің өзгерісіне тең болғандықтан

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \eta \cdot s \frac{du}{dz} \quad (25)$$

бұдан

$$\eta = \frac{\Delta p}{\Delta t \cdot s \frac{du}{dz}} \quad (26)$$

Координатасы z қабаттың бірлік ауданы арқылы $(z - \ell)$ жоғары қабаттан бір молекула тасымалдайтын импульс

$$m(u - \frac{du}{dz} \cdot \ell)$$

ал, қарсы бағытта тасымалданатын импульс $(-m v)$.

Ал жоғары $(z + \ell)$ қабаттан төменгі қабатқа тасымалданатын импульс

$$m\left(u + \frac{du}{dz} \cdot \ell\right)$$

ал, қарсы бағытта $+m v$. Осы шамалардың айырымы $2m \frac{du}{dz} \ell$ шамасы қабаттардың бір молекуламен алмасқандағы импульстің өзгерісі.

Есептер мен жаттығулар

1. Азот молекуласының диаметрі $d_0 = 3,1 \cdot 10^{-10}$ м. Дөп қабылдап, қалыпты жағдайда 1 с уақыт ішінде болатын соқтығысулардың орта санын есептеңдер.

Шешуі: Қалыпты жағдайда газдың 1 м^3 көлемінде $\eta_1 = 2,69 \cdot 10^{25}$ молекула болады, ал азот молекулаларының орташа жылдамдығы $\bar{v}_{N_2} = 454$ м/с. Сонда соқтығысулардың орта саны:

$$z = \eta \cdot V = \eta \pi d_0^2 \bar{v}$$

Бұдан

$$z = 2,69 \cdot 10^{25} \cdot 3,14 (3,1 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 454 = 5,2 \cdot 10^9$$

2. Бір молекуланың уақыт бірлігі ішінде қалған молекулалармен соқтығысу санының p – қысымнан тәуелділігін тағайындаңдар. Молекула радиусы r – ге қатты шар тәріздес деп есептеледі.

Шешуі: молекулалардың өзара соқтығысуының эффективті қимасы $\pi d_0^2 = 4\pi r^2$. Сонда алдыңғы есепте пайдаланылған соқтығысулар санын анықтайтын өрнек және күй теңдеуі бойынша

$$z = 16 r^2 \sqrt{\frac{\pi}{mkT}} p$$

3. Қандай қысымды азот молекуласының еркін жүру жолы 2 мм-ге тең болады. $T=273^0$ К/.

Жауабы: $p = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ммс.бағ.

4. Қысым 1атм, температура 273^0 К жағдайында диаметрі $d_0 = 2,9 \cdot 10^{-8}$ см оттегі молекуласының орташа жүру жолын анықтаңдар.

Жауабы: $\ell = 1 \cdot 10^{-7}$ м.

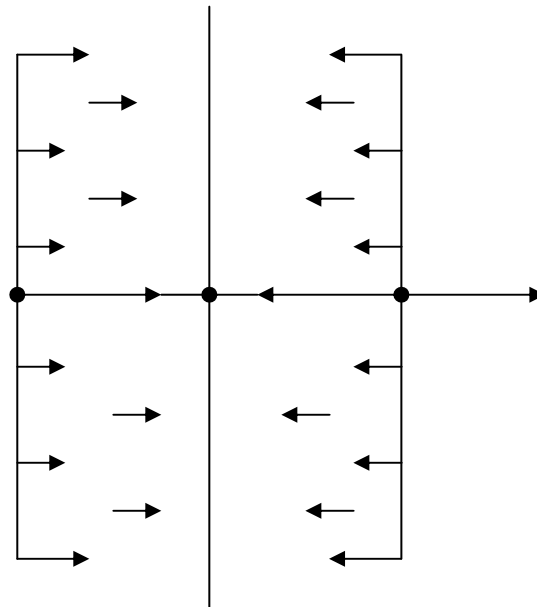
5. Газдардың ішкі үйкеіс коэффициентін анықтайтын өрнекті қорытып шығарыңдар.

Шешуі: Ішкі үйкеліс күші Ньютон өрнегімен сипатталады:

$$F = -\eta S \cdot \frac{d\vartheta}{dx}$$

мұнда $\vartheta - 0_x$ осіне перпендикуляр ағу жылдамдығы, S – қабаттардың беттесу ауданы, η – ішкі үйкеліс коэффициенті X_0 – нүктесінің сол жағында макроскопиялық жылдамдығы $\vartheta(x_0 - \ell)$ газ қабаттары орналассын (сурет 1.). Газ ағының қозғалысына байланысты әрбір молекулада артық $m\vartheta$ импульс пайда болады. Молекула бір қабаттан екінші қабатқа ауысқанда бір импульс газдың бір бөлігінен екінші бөлігіне беріледі.

Газдың тығыздығы ζ мен температура барлық жерде бірдей болсын. Диффузия салдарынан t уақыт ішінде газдың $\frac{1}{6} \zeta \ell s$



Сурет 1.

молекуласы $x=x_0$ жазықтығында солдан оңға және кері бағытта молекула оңнан солға ауысады. Мұнда t – еркін жүру уақыты газ қабатының қалыңдығы. ℓ – еркін жүру жолына тең деп қабылдаймыз. Бұл жағдайда солдан оңға қарай берілетін импульс $\frac{1}{6} \zeta \ell s m \vartheta(x_0 - \ell)$

ал қарсы жаққа қозғалыста

$$\frac{1}{6} \zeta \ell s m \vartheta(x_0 + \ell)$$

x_0 нүктесінің оң жағындағы газ қабатындағы импульс

$$\frac{1}{6} m \zeta \ell s [\vartheta(x_0 - \ell) - \vartheta(x_0 + \ell)] \approx -\frac{1}{3} m \zeta \ell s \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x_0}$$

ал күшке сәйкес келетін шама

$$F = -\frac{1}{3} m \zeta \ell^2 S \frac{d\vartheta}{dx} \cdot \frac{1}{t}$$

бұдан

$$\eta = \frac{1}{3} m \zeta \bar{v} \ell; \quad \left(\bar{v} = \frac{\ell}{t} \right)$$

6. Идеал газ адиабатты түрде қысылған. 1 секунд уақыт ішіндегі соқтығысулардың орта саны мен орташа жүру жолының қысымға тәуелділігін анықтаңдар.

Шешуі: 1 с ішіндегі еркін жүру жолы ℓ мен z соқтығысулар санының p – қысым мен T – температура арқылы өрнектеледі $\ell = \frac{kT}{\sqrt{2 \cdot \pi d_0 p}}$ және $z = \frac{4\sqrt{\pi d_0^2 p}}{\sqrt{kTm}}$. Адиабаттық үрдісте қысым мен температура Пуассон қатынасы арқылы байланысқан: $\frac{p}{T} = const$. Осы қатынастың көмегімен температураны шығарып тастасак: $\ell \sim p^{-\frac{1}{2}}$ және $z \sim p^{-\frac{1}{2}}$

7. Температура 0^0 С және қалыпты атмосфералық қысымды азот үшін ішкі үйкеліс коэффициенті $16,8 \cdot 10^{-5}$ г/см² · с. Молекуланың диаметрі мен орташа еркін жүру жолын бағалаңдар.

Жауабы: $3 \cdot 10^{-8}$ см; $0,88 \cdot 10^{-5}$ см.

8. Азот үшін Сазерленд тұрақтысы $C=102,7^0$ К, 100^0 және 0^0 С температуралардағы еркін жүру жолдарының қатынасын табыңдар.

Жауабы: $\frac{\ell(100)}{\ell(0)} = 1,075$

5 тарау. Классикалық статистикалық физиканың негізгі ұғымдары

§1. Көп бөлшектерден тұратын физикалық жүйелерді механикалық сипаттау

Кез келген физикалық жүйе өте көп санды электрондардан, атомдар мен молекулалардан тұрады. Конденсорлы орталарда көп бөлшектердің әсерлесуін сипаттау өте күрделі жағдай. Ал, газ тәріздес күйде бөлшектердің әсерлесуін ескермей, оларды еркін бөлшектер ретінде қарастыруға болады.

Физикалық жүйені механикалық тұрғыдан сипаттау үшін алдымен бөлшектердің қозғалысын классикалық механика заңдарын пайдаланып түсіндіруге тырысты. Себебі, макроскопиялық тұрғыдан егер жүйеге кіретін барлық бөлшектердің кеңістіктегі орны мен жылдамдықтары белгілі болса, онда көп бөлшектер жүйесінің күйі де белгілі болғаны. Яғни әрбір уақыт моментіндегі бөлшектің орны мен жылдамдығын пайдаланып, оның болашақтағы күйінде анықтауға болады. Басқа сөзбен айтқанда, жүйенің қозғалысын сипаттау үшін сол жүйеге кіретін барлық бөлшектердің қозғалысын білу қажет. Физикалық жүйені механикалық тұрғыдан сипаттау дегеніміз осы.

Бұл сипаттауды пайдалану себебі классикалық механикада көп бөлшектерден тұратын жүйелерді сипаттау қарастырылған және шешілген есептерге жатады.

Классикалық механика әдістерін пайдалануға толық болатын жағдай – идеал газдар.

N бірдей бөлшектер V көлемде орналассын. Бір бөлшектің қозғалысын сипаттау үшін оның x, y, z координаталарын және v_x, v_y, v_z (немесе P_x, P_y, P_z) жылдамдықтарын (импульстерін) білу қажет. Ал N бөлшектер үшін $3N$ координата мен $3N$ жылдамдықтар қажет. Жүйенің күйін $3N$ -ге тең q_1, q_2, \dots, q_N жалпылама координаталармен де сипаттауға болады.

Кез келген механикалық жүйе үшін Лагранж функциясы деп аталатын жалпылама координаталарға, жылдамдықтарға және уақытқа тәуелді функция жазылады:

$$L(q_1, q_2, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N, t) = L(q, \dot{q}, t)$$

Сонда $3N$ жалпылама координаталар мен жылдамдықтар үшін Лагранж теңдеуі

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

мұнда $L(q, \dot{q})$ – кинетикалық және потенциалық энергияларының айырымына тең Лагранж функциясы.

Лагранж функциясының түрі жүйенің динамикалық құрылымы: бөлшектердің массалары, оларға әсер ететін күштер және бөлшектердің арасындағы байланыстар арқылы анықталады.

(1)-ші қатынасты бақылаулар мен тәжірибеден тағайындалған табиғаттың негізгі заңы ретінде қарастыруға болады. Бұл қатынастан Ньютонның классикалық қозғалыс теңдеуін (күш = масса \times үдеу) шығарып алуға болады.

Статистикалық физика жағдайында Лагранж теңдеуінің орнына канондық көріністі пайдаланған ыңғайлы. Мұнда жалпылама жылдамдықтардың орнына q_i - жалпылама координаталарға P_i жалпылама импульстер сәйкестендіріледі.

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad (i=1, 2 \dots N) \quad (2)$$

Гамильтон функциясын енгізейік

$$H(q, p, t) = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t) \quad (3)$$

Консервативті жүйелер үшін

$$\sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i = \sum_{i=1}^N \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = \sum_{i=1}^N \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = 2T \quad (4)$$

мұндағы $T = \sum_i m_i \dot{q}_i^2 / 2$ жүйенің кинетикалық энергиясы. (4) –ші қатынаста Эйлердің біртекті функциялар жайындағы теоремасы пайдаланылған.

Кинетикалық және потенциалдық энергиялар арқылы тұйықталған механикалық жүйенің Гамильтон функциясы мынадай түрде жазылады.

$$H(q, p) = T(q, p) + U(q) \quad (5)$$

q_i және p_i канондық айнымалылар арқылы Лагранж теңдеулерінің орнына канондық Гамильтон теңдеулерін жазуға болады:

$$\begin{aligned} \dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k} \\ \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} \end{aligned} \quad (6)$$

Мұнда $H = T(p) + U(q)$ – жалпылама импульстер мен координаталарға тәуелді Гамильтон функциясы.

Механикадан s еркіндік дәрежесі бар тұйықталған консервативті жүйе үшін p_i , q_i айнымалыларымен сипатталатын, жүйе қозғалғанда өзгеріссіз қалатын, $(2s-1)$ тәуелсіз функциялар болатындығы белгілі. Бұл функциялар қозғалыс интегралдары деп аталады. Макроскопиялар денелер үшін осы $(2s-1)$ сансыз көп қозғалыс интегралдары ішінде физика заңдарын түйіндеуге ең маңыздылары жетеу: энергия, импульс векторының үш құраушысы, импульс моменті векторының үш құраушысы. Бұл интегралдар кеңістік пен уақыттың негізгі қасиеттерімен тікелей байланысты. Уақыттың біртектілік қасиетімен энергия интегралы, ал кеңістіктің біртектілігі мен изотроптық қасиетімен импульс пен импульс моменті векторлары байланысты.

Статистикалық физикада энергия интегралының маңызы үлкен:

$$H(p, q) = E = const \quad (7)$$

Консервативті жүйелер үшін мұндай қозғалыс интегралының болуы классикалық механика курсынан белгілі Пуассон жақшасынан шығады:

$$\frac{dH(p, q)}{dt} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

Канондық теңдеулердің мысалы ретінде сызықтық гармоникалық осциляторды қарастыруға болады. Массасы m бөлшек q осінің бойымен $F = -kq$ квазисерпімді күштің әсерінен тербелісте болсын. Қозғалыс бір өлшемді деп алып, еркіндік дәрежесі бірге тең осы жүйенің кинетикалық және потенциалдық энергияларын жазайық:

$$T = \frac{1}{2}m\dot{q}^2, \quad U_n = \frac{1}{2}kq^2 \quad (8)$$

жалпылама импульс

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q} \quad (9)$$

Гамильтон функциясы

$$H(p, q) = T + U_n = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kq^2 = E \quad (10)$$

Канондық қозғалыс теңдеулері

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -kq \quad (11)$$

осы теңдеулерден p немесе q шамаларының бірін шығарып тастасақ

$$\ddot{q} + w^2q = 0, \quad \ddot{p} + w^2p = 0, \quad \text{мұндағы} \quad w = \sqrt{k/m} \quad (12)$$

Егер алғашқы $t=0$ уақыт мезетінде координата $q = q_0$ және жалпылама импульс $p = p_0$ болса, (12)-ші теңдеулердің шешулері

$$q = \frac{p_0}{mw} \sin t + q_0 \cos wt, \quad p = -mwq_0 \sin t + p_0 \cos wt \quad (13)$$

(13)-ші шешулерге (11)-ші канондық қозғалыс теңдеулері пайдаланылған.

Газ бөлшектерінің қозғалысын сипаттау үшін (1)-ші теңдеулерді шешу және $6N$ – бастапқы шарттарды анықтау қажет. Бірақ, бұл іске асуы өте қиын жағдай, себебі теңдеулердің саны шексіз артып кетеді. Егер 1 см^3 ауада $2,69 \cdot 10^{19}$ санды молекула бар екендігін ескерсек, бізге 10^{20} – не тең теңдеу шешу қажет болады. Бұл мүмкін емес жағдай. Екінші жағынан берілген уақыт моментінде молекулалардың жылдамдығы мен координаттарын анықтау мүмкін емес, демек бастапқы шарттарды да дұрыс жаза алмаймыз.

Мұның барлығы көп бөлшектерден тұратын жүйелердің қозғалысын механиканың әдістерімен шешу мүмкін еместігін көрсетеді, яғни мұнда басқа, жаңа әдістер енгізу қажет. Бұл әдіс - статистикалық әдіс.

§2. Жүйенің термодинамикалық тепе-теңдігі. Макроскопиялық және микроскопиялық жүйелер

Осыған дейін қарастырған әрбір бөлшектің қозғалысын сипаттау, яғни микроскопиялық сипаттаудан басқа жүйені макроскопиялық тұрғыдан да сипаттауға болады. Термодинамикадан көп бөлшектерден тұратын жүйені макроскопиялық сипаттауға қажет параметрлердің саны шектеулі екендігі белгілі.

Жүйені параметрлердің саны шектелген макроскопиялық сипаттау ең алдымен термодинамикалық тепе-теңдіктегі, не соған жақын жүйелер үшін тиімді. Себебі, термодинамикалық теңдіктегі жүйенің тәртібі қарапайым және макроскопиялық параметрлері уақытқа тәуелсіз. Мысалы, тепе-теңдік күйдегі бір моль газдың көлемі V мен температурасын T

білу газ күйін толық анықтауға мүмкіндік береді. Басқа күрделі жүйелер үшін де саны шектелген макрокопиялық параметрлердің өзі жүйенің негізгі қасиеттері мен тәртібін сипаттай алады. Бұл жағдайда есепті шешу үшін жүйеге кіретін әрбір бөлшектің қозғалысын зерттеп жатудың қажеті жоқ.

Физикалық жүйенің тепе-теңдік қалыпта болуы әртүрлі микрокопиялық параметрлердің тұрақты болуының салдары. Мысалы, термодинамикалық, механикалық немесе химиялық деп аталатын тепе-теңдік түрлері болады. Термодинамикалық тепе-теңдіктегі берілген көлемдегі газдың температурасы мен қысымы тұрақты болады.

Температурасы мен қысымы тұрақты болатын тепе-теңдік күйдегі газдың макрокопиялық күйіне молекулалардың сансыз қозғалыстары мен кеңістіктегі орындары сәйкес келеді. Яғни, газдың кез келген күйінде молекулалар үзіліссіз қозғалыста болады, олардың энергиялары, импульстері, координаталары үзіліссіз өзгеріп жатқанмен жүйенің макрокопиялық күйі тұрақты болып қала береді. Тепе -теңдік қалыптағы жүйенің негізгі қасиеттерін қарастырайық.

1. Тепе-теңдік күй - ең қарапайым күй. Себебі, тепе-теңдік күйдегі макрокопиялық жүйе уақытқа тәуелсіз және әр уақытта да саны шектеулі макрокопиялық параметрлермен сипатталады. Жүйе тепе-теңдікте болғанда макрокопиялық параметрлердің орта мәндері уақыт бойынша тұрақты, бірақ жеке параметрлердің мәндері орта шаманың төңірегінде флукуацияда бола береді. Сондықтан, тепе теңдіктегі күй кейбір макрокопиялық параметрлері уақытқа тәуелді болатын тепе-теңдікте емес күйлерге қарағанда қарапайым.

2. Тепе-теңдіктегі макрокопиялық жүйелер, флукуацияны ескермейтін жағдайда, белгілі бір күйдегі кездейсоқ макрокопиялық жүйе болып табылады. Яғни, тепе-теңдіктегі жүйелер нақты түрде сипатталынады. Бұл тепе-теңдіктегі макрокопиялық жүйенің оның алдыңғы уақыт мезетіндегі тарихынан тәуелсіз деген сөз

Жүйенің бір макрокопиялық күйіне сәйкес келетін микрокүйлердің жиыны статистикалық ансамбль деп аталады.

Статистикалық ансамбльді бір макрокопиялық күйге сәйкес келетін әртүрлі микрокопиялық күйлермен сипатталатын нақты жүйелер деп түсінуге болады.

Бірақ әртүрлі макрокопиялар күйлерге сәйкес келетін микрокопиялық күйлердің сандары да әртүрлі болады және микрокопиялық күйлердің саны неғұрлым көп болса, макрокопиялық күй соғұрлым орнықты болады. Осы түсініктердің негізінде термодинамикалық ықтималдық ұғымы енгізіледі.

Термодинамикалық ықтималдық деп макрокопиялық күй сипатталатын микрокүйлердің мүмкін санын айтады. Яғни, термодинамикалық ықтималдық бірден үлкен санмен сипатталады.

Көп бөлшектерден тұратын физикалық жүйені статистикалық тұрғыдан сипаттау термодинамикалық ықтималдық ұғымына негізделген.

§3. Фазалық кеңістік. Жүйені фазалық кеңістікте кескіндеу

Бұл тақырыпта біз 1902 ж. Гиббс ұсынған N материалық нүктеден тұратын жүйені статистикалық сипаттаудың жалпы әдісін қарастырамыз.

(1)- ші канондық теңдеулерді шешіп, $6N$ бірінші интегралдар анықталған болсын:

$$\left. \begin{array}{l} P_1(C_1, C_2, \dots, C_{6N}, t) = 0 \\ P_2(C_1, C_2, \dots, C_{6N}, t) = 0 \\ \dots \dots \dots \\ P_{3N}(C_1, C_2, \dots, C_{6N}, t) = 0 \\ q_1(C_1, C_2, \dots, C_{6N}, t) = 0 \\ \dots \dots \dots \\ q_{3N}(C_1, C_2, \dots, C_{6N}, t) = 0 \end{array} \right\} \quad (14)$$

Бұл $6N$ теңдеулерді фазалық кеңістікте кескіндеген ыңғайлы. Жүйенің фазалық кеңістігі – барлық жалпылама импульстер мен координаталардың $6N$ өлшемді кеңістігі (ойша алынған). Жүйенің кез келген микрокүйінің мүмкін мәніне фазалық кеңістікте бір нүкте (фаза) сәйкестендіріледі. Фазалық кеңістіктің әрбір нүктесі берілген бөлшектің күйін толық анықтайды, себебі әр бір нүктеге бөлшектің кеңістіктегі орны мен қозғалысын сипаттайтын жеткілікті түрдегі геометриялық және динамикалық айнымалылар мен энергияның белгілі бір мәні сәйкестендіріледі. Қарапайым мысал, ретінде гармоникалық осциляторды қарастырайық. Осцилятор үшін энергияның теңдеуі

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 = E$$

Бұл теңдіктің екі жағында E -ге бөлсек

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{k}{2E}x^2 = 1$$

Бұл эллипстің теңдеуі. Демек, гармоникалық осцилятордың фазалық кеңістіктегі теңдеуі эллипстер болады. Егер гармоникалық осцилятордың координаталары мен импульстері $q, q+dq$ және $p, p+dp$ аралықтарында өзгерсе онда фазалық кеңістікте энергияның орны қабырғалары $dq \cdot dp$ болатын квадратпен беріледі.

Сонымен барлық кеңістік фазалардың, яғни жүйенің әртүрлі күйлерінің жиыны болады. Сондықтан бұл кеңістікті фазалық кеңістік деп атайды. Көп жағдайда $6N$ өлшемді кеңістікте газдар қарастырылатындықтан, оны кейде Γ -кеңістік деп те атайды.

Микроскопиялық күйдің уақыт бойынша өзгеруі фазалық кеңістікте фазалық траектория деп аталатын сызықпен анықталады. Сонда (14)-тегі $6N$ теңдеу фазалық траекториялардың параметрлік теңдеулері болып табылады.

Фазалық траекторияның кейбір қасиеттерін қарастырайық. Жүйенің фазалық кеңістіктегі кез келген траекториясы $6N$ бастапқы шарттармен анықталады, яғни алғашқы $t=0$ уақыт мезетінде $3N$ жалпылама координата және $3N$ жалпылама импульстер берілуі қажет.

Фазалық кеңістіктегі траекториялар тұйықталған болғанменде бір-бірімен қиылыспайды, себебі механикалық жүйелерде алғашқы шарттары бірдей есептердің бір мәнді шешулері болу қажет.

§4. Фазалық көлем элементі. Жүйенің фазалық кеңістікте болу ықтималдығы

Жүйені фазалық кеңістікте кескіндеу берілген макроскопиялық күйге сәйкес келетін барлық микрокүйлерді геометриялық түрде беруге мүмкіндік жасайды және фазалық кеңістіктегі нүктелер жиынын бірнеше нақты жүйелер тобы деп қарастыруға болады. Бір макроскопиялық күйге сәйкес келетін физикалық жүйелердің бұл жиынын статистикалық немесе фазалық ансамбль деп атайды. Фазалық ансамбльге кеңістікте нүктелер жиыны сәйкестендіріледі. Егер фазалық ансамбльдердің әрбір нүктесіне үлестіру функциясының көмегімен белгілі бір ықтималдық сәйкестендірілсе, онда фазалық ансамбль арқылы кез келген микрокүйдің термодинамикалық ықтималдығын анықтауға болады. Мынадай белгілеулер енгізейік:

$$\begin{aligned} q_1 &= x_1, & P_1 &= x_{3N+1}, \\ q_2 &= x_2, & P_2 &= x_{3N+2}, \\ & \dots & & \dots \\ q_{3N} &= x_{3N}, & P_{3N} &= x_{6N}, \\ dq_i &= dx_i, & dP_k &= dx_{3N+k} \end{aligned}$$

Жүйенің кез келген микрокүйін $6N$ айнымалыға тәуелді кездейсоқ шама деп қарастырамыз және $6N$ айнымалының әр біреуі де кездейсоқ шама болып табылады.

Жүйенің белгілі бір микрокүйде болып, оған фазалық кеңістікте нүктенің сәйкес келу ықтималдығын қарастырайық. Фазалық кеңістікте осы нүкте енетін көлем бөліп аламыз: $dx_1, dx_2, \dots, dx_{6N}$. Сонда жүйенің фазалық кеңістіктің осы көлемінде болу ықтималдығы:

$$dW(x_1, x_2, \dots, x_{6N}) = \omega(x_1, x_2, \dots, x_{6N}) dx_1, dx_2, \dots, dx_{6N} \quad (15)$$

Мұнда $\omega(x_1, x_2, \dots, x_{6N})$ - ықтималдық тығыздығы немесе $6N$ өлшемді фазалық кеңістіктегі жүйенің үлестіру функциясы.

Ыңғайлы болуы үшін x_1, x_2, \dots, x_{6N} айнымалыларын x -пен, $dx_1, dx_2, \dots, dx_{6N}$ көбейтіндіні $(dx)^{6N}$ деп белгілейік, сонда

$$dW(x) = \omega(x) (dx)^{6N} \quad (16)$$

Жүйенің Γ – фазалық кеңістіктің шектелген көлемінде болу ықтималдығы

$$W(\Gamma) = \int_{\Gamma} dW(x) = \int_{\Gamma} \omega(x) (dx)^{6N} \quad (17)$$

және $\omega(x)$ – үлестіру функциясын нормалау шарты:

$$\int_{\Gamma \rightarrow \infty} \omega(x) (dx)^{6N} = 1 \quad (18)$$

Бұдан жүйенің фазалық кеңістіктегі күйі x нүктесімен емес, үлестіру функциясымен $\omega(x)$ (16) - шы теңдеу арқылы байланысатын $dW(x)$ ықтималдықпен сипатталатындығын көреміз.

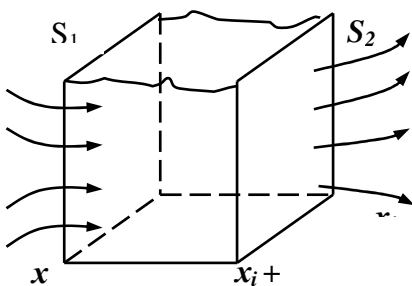
§5. Фазалық көлемнің сақталуы жайындағы Лиувиль теоремасы.

Фазалық кеңістіктің кіші элементін құрайтын нүктелер жиынын қарастырайық:

$$(dx)^{6N} = \prod_{k=1}^{6N} dx_k = dx_1, dx_2, \dots, dx_{6N} \quad (19)$$

Әрбір нүктенің фазалық траекториямен қозғалысы нәтижесінде фазалық кеңістіктің бұл көлемі уақыт бойынша кез келген түрде өзгере алады, бірақ көлемнің шамасы тұрақты болып қала береді. Осы теореманы дәлелдейік.

Фазалық кеңістікте механикалық жүйені сипаттайтын нүкте өздігінен пайда болмайды және жоғалмайды да. Егер фазалық кеңістіктің нүктелер саны сақталатын болса, оның өзгеруі тек қана осы фазалық көлемге кеңістіктің басқа бөліктерінен бөлшектердің енуіне байланысты болады. Бір таңдап алынған бағытпен көлемге қанша нүкте енуі мүмкіндігін қарастырайық. (Сурет 1).



Сурет 1. Фазалық кеңістіктегі көлем

Фазалық кеңістіктен $(dx)^{6N}$ фазалық көлем алайық, берілген x бағытына ортогональ $S_1 = 1$ және $S_2 = 1$ аудан беттерін қарастырайық. Фазалық кеңістіктің көлем бірлігіндегі нүктелер саны ρ болсын. Егер бұл нүктелер таңдап алынған бағыт бойынша қозғалса, уақыт бірлігі ішінде S_1 аудан арқылы енетін, координаталары x_i нүктелер санын анықтауға болады:

$$\rho(x, t) x_i S_1$$

Координатасы $x_i + dx_i$ екінші бет арқылы шығатын бөлшектер саны:

$$\left[\rho \cdot \dot{x}_i + \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} \right] \cdot S_2 \quad (20)$$

мұнда жақшадағы екінші мүше – ρ және \dot{x}_i шамаларының dx аралығында өзгеруін көрсетеді.

Сонда S_1 беті арқылы еніп, S_2 беті арқылы шығатын нүктелердің айырымы

$$\frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} \quad (21)$$

уақыт бірлігі ішінде бөлінген көлемдегі нүктелер санының өзгерісін сипаттайды.

Бірақ фазалық кеңістікте δN тәуелсіз бағыт бар, олардың әр біреуімен де енетін және шығатын нүктелер болады. Сондықтан уақыт бірлігі ішінде фазалық кеңістіктің элементіндегі нүктелер өзгеруі:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} = 0$$

Үш өлшемді кеңістік үшін бұл қарапайым үзіліссіздік теңдеуі:

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div}(\overrightarrow{\rho u}) = 0 \quad (22)$$

Яғни, (22)-ші теңдеуді жалпылама координаталардың δN өлшемді кеңістігі үшін үзіліссіздік теңдеуі ретінде қарастыруға болады. (22)-ші теңдеуді жалпылама координаталар мен импульстер үшін жазалық.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^N \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (23)$$

(23)-ші өрнектің алғашқы екі мүшесі ρ - ның уақыт бойынша толық дифференциалын, яғни $\frac{d\rho}{dt}$ – ны береді. Сонда (23)-ті мынадай түрде жазамыз:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (24)$$

Бұл өрнекте тек жалпы кинематикалық қатынастар келтірілген. Қарастырылып отырған жүйенің консервативті екендігін ескеріп, жалпылама координаталар мен импульстерді Гамильтон функциясы арқылы сипаттауға болады:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \text{және} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (25)$$

Енді осы теңдеулерді (24)-ші өрнекке қойсақ:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (26)$$

Яғни, Гамильтон теңдеуімен сипатталатын ансамбльдер үшін фазалық траекториялар бойынша қозғалатын фазалық нүктелердің тығыздығы өзгермейді, демек фазалық көлем элементінің қозғалысы сығылмайтын сұйық қозғалысына ұқсайды (теорема дәлелденді!).

Фазалық траектория бойының $\frac{dp}{dt} = 0$ теңдеуі, жүйелер тұйықталған болған жағдайда, Лиувиль теоремасын анықтайды.

Лиувиль теоремасының салдары кеңістікте уақыт бойынша қозғалатын фазалық кеңістіктің көлем элементі шама жағынан тұрақты болады, ал мөлшері өзгере беруі мүмкін, яғни

$$(dx)_0^{6N} = (dx)_t^{6N} \quad (27)$$

Бұл тұжырым статистикалық механиканың негізгі қағидаларының бірі.

Лиувиль теоремасынан үлестіру функциясының жүйе уақыт өзгергенде тұрақты болып қалатын, q_i және p_i айнымалыларының комбинациясынан тұратын, параметрлерге тәуелді болуы керек екендігі шығады. Мұндай қасиеттері бар шамалар – механикалық қозғалыс интегралдары. Яғни, үлестіру функциясы осы интегралдарға тәуелді болуы және өзініңде қозғалыс интегралы болуы қажет.

§6. Макроскопиялық шамалар - микроскопиялық айнымалылардың фазалық орта мәндері

Макроскопиялық күйлерге сәйкес келетін микрокүйлердің жиынын нақты жүйелерді сипаттайтын біртекті шамалар тобы ретінде қарастыруға болады. Жүйенің әрбір макроскопиялық күйіне әр уақытта да микрокүйлердің көп саны сәйкес келеді. Сондықтан үлестіру функциясына енетін микрокүйлерді кездейсоқ шама ретінде қарастыруға болады. $\Gamma \rightarrow \infty$ ұмтылатын бүкіл фазалық кеңістік кездейсоқ микрокүйлердің толық жиынынан тұрады. Микрокүйлермен сипатталатын үлестіру функциясы жүйенің кез келген микрокүйінің ықтималдығын және осы микрокүйлерге тәуелді жүйенің кез келген макроскопиялық параметрінің орта мәнін анықтауға мүмкіндік береді.

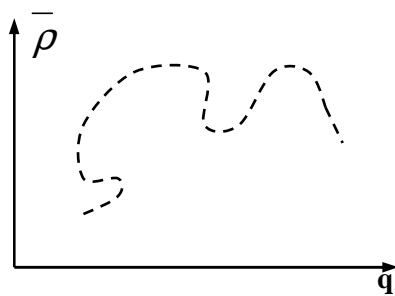
Кез келген F физикалық шама уақытқа тәуелді $6N$ м.,ні бар микроскопиялық x – айнымалының функциясы:

$$F(x, t) = F(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) \quad (28)$$

F уақыт бойынша үзіліссіз өзгереді. Бірақ тәжірибелерде айнымалының лездік мәні емес, негізінен физикалық шаманың уақыт бойынша орта мәні қарастырылады.

$F(x, t)$ функциясының кез келген параметрлерінің уақыт бойынша орта мәні

$$\overline{F^t} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F(x, t) dt \quad (29)$$



Сурет 2. Фазалық кеңістік бөлігінің кескіні

Бұл (29)-шы өрнек $F(x, t)$ - функциясының орта мәні фазалық кеңістіктің енетін интегралынан ғана алынатындығын көрсетеді, берілген t уақыт аралығында, жүйенің траекториялары

Бірақ (29)-шс теңдеуден уақыт бойынша орта мәнді таба алмаймыз, себебі саны $6N$ – ге тең микроскопиялық $x(t)$ параметрлер белгісіз, яғни микрокүйлердің барлық уақыт бойынша өзгерістерін қадағалау мүмкін емес. Сондықтан статистикалық физикада физикалық параметрлерді фазалық орта мәндер ретінде қарастыру қабылданған, яғни берілген уақыт мезетінде уақыт бойынша орта мән бір жүйе үшін емес, бірнеше жүйелер, барлық фазалық ансамбльдер бойынша алынады.

Кез келген физикалық шама F үлестіру функциясы арқылы $F(x)$ – функциясының барлық фазалық ансамбльдер бойынша орта мәні ретінде анықталады:

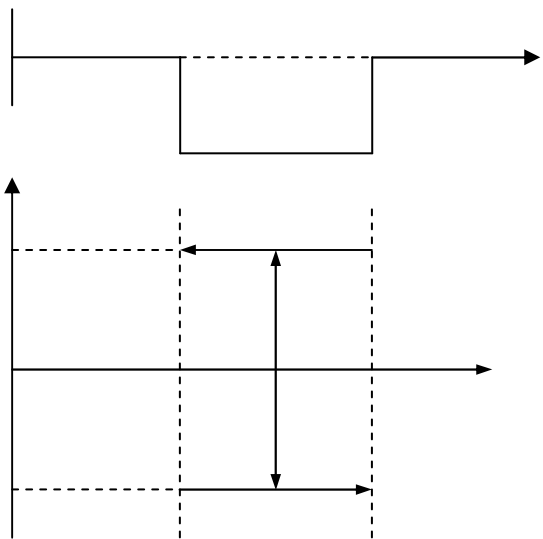
$$F = \overline{F} = \int_r F(x)\omega(x)dx \tag{30}$$

\overline{F} Бұл жағдайда фазалық орта мәндер \overline{F} тәжірибеден анықталатын уақыт бойынша орта мән F^t - ға тең болады.

Есептер мен жаттығулар

1. Жазық потенциалық шұңқырда қозғалып, оның қабырғаларынан перпендикуляр бағытта серпімді шашырайтын бөлшектің фазалық траекториясын құрындар.

Шешуі:



Сурет 1.

Потенциалық шұңқырдың ішінде бөлшек инерциалы түрде қозғалады және оың фазалық траекториясының бөлігі түзу сызық болады. Қабырғалардан серпімді шашырағанда бөлшектің p – импульсі $-p$ – дан $+p$ – ға дейін өзгереді.

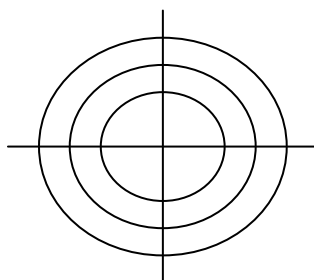
Нақты жағдайда импульстің мәні $-p$ мен $+p$ аралығында лезде емес, серпімді $-kq$ күштің әсерінен өзгереді. Бұл жағдайда бөлшектің $\frac{8^2}{2m}$ кинетикалық энергиясы $\frac{kq^2}{2}$ – потенциалық энергияға ауысады, фазалық кеңістіктің осы бөлігіндегі траекториялар эллипс доғалары болады (сурет 1).

2. Инерция бойынша қозғалатын бөлшектің фазалық траекториясын анықтаңдар.

Жауабы: q – осіне параллель түзу сызық.

3. Еркін құлайтын бөлшектің фазалық траекториясын құрындар. Жауабы: Парабола.

4. $\oint pdq = n \cdot h$ Бордың кванттық постулаты орындалатын осциллятордың фазалық траекториясын анықтаңдар.

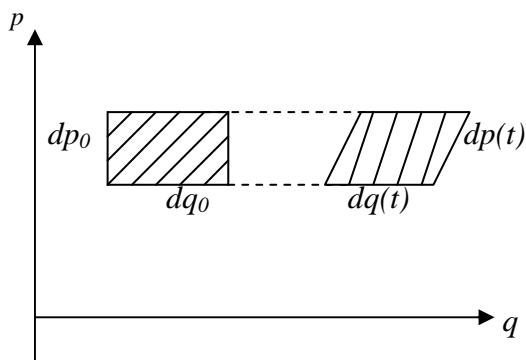


Сурет 2.

Жауабы: Ортақ нүктеден тұратын эллипстер жүйесі (сурет 2).

5. Инерциямен қозғалатын материалдық нүкте үшін Лиувилль теоремасын қорытыңдар.

Шешуі:



Сурет 3.

Мұндай нүктенің фазалық кеңістігі $q_1 p$ жазықтығы болып табылады. Белгілі бір уақыт мезетінде фазалық кеңістіктің көлем элементі $dq_0 \cdot dp_0$ көбейтіндісі арқылы берілсін. Уақыт өткен сайын мұндай фазалық көлемнің барлық q осіне параллель қозғалады. Бірақ бұл орын ауыстыру p координатасы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым өседі. /нүктенің жылдамдығы жоғары/. Сондықтан фазалық көлемнің төрт бұрышты көлем элементі белгілі бір уақыттан кейін параллелограмм түріне өзгереді (сурет5).

Ал фазалық көлем элементінің шамасы /оның ауданы/ тұрақты болып қалады:

$$dq_0 \cdot dp_0 = dq(t)dp(t)$$

6. $x = a \cos \omega t$ заңы бойынша O_x осінің бойымен гармоникалық тербеіс жасайтын нүкте үшін фазалық траекторияның теңдеуін анықтаңдар.

Жауабы: эллипс $\frac{p^2}{m^2 a^2 \omega^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1$

7. Релятивті қозғалатын, энергиясы \mathcal{E} – нан аспайтын еркін материалдық нүктенің барлық мүмкін мәндеріне сәйкес келетін фазалық кеңістіктің көлемін табыңдар.

Жауабы: $\frac{4\pi}{3} V \left(\frac{\mathcal{E}^2}{c^2} - m^2 c^2 \right)^{3/2}$

6 тарау. Классикалық статистикадағы үлестірулер

§1. Микроканондық үлестіру

Егер жүйе тепе-теңдік күйде болса, оның кез-келген параметрінің орта мәні уақытқа тәуелсіз болады. Сондықтан үлестіру функциясы жүйенің қозғалыс интегралдарымен анықталады. Жүйенің негізгі қозғалыс интегралы толық механикалық энергия E немесе гамильтон функциясы H . Сонда үлестіру функциясының қарапайым жалпы түрі $\omega(x) = \omega(H)$. Енді $\omega(H)$ функциясының түрін анықтау қажет.

Гамильтон функциясы жүйенің x және сыртқы a параметрлеріне тәуелді $H(x, a)$. Үлестіру функциясының түрін қорытып шығару әлі шешілмеген мәселе. Сондықтан $\omega(H)$ функциясының дербес түрін бағалау үшін кейбір физикалық негіздерді пайдаланамыз. Егер осылай алынған үлестіру функциясынан жүйенің термодинамикалық қатынастарын, заңдары мен қасиеттерін ала алсақ, бұл үлестіру функциясының дұрыс тағайындалғаны.

Белгілі бір нақты энергиясы бар тұйықталған (адиабатты) жүйені қарастырайық. Мұндай жүйенің барлық макроскопиялық параметрлері сыртқы a_1, a_2, \dots, a_k параметрлер мен температура T немесе жүйенің ішкі энергиясының функциясы.

Жүйенің энергиясы оның орта мәніне тең жағдайдағы $\omega(x)$ функциясының түрін анықтайық.

$$E = \bar{H} = \bar{E}(a_1, a_2, \dots, T)$$

Кез келген орта шама да

$$\bar{F} = \int_r F(x) \omega(x) (dx)^{6N} = f(a_1, a_2, \dots, \bar{E})$$

энергия мен сыртқы параметрлердің функциясы болып табылады. Сондықтан $\omega(x)$ үлестіру функциясын мынадай түрде жазамыз:

$$\omega(H(x, a))$$

Қарастырылып отырған жүйеміз адиабатты болғандықтан оның энергиясы нақты мәннен ауытқымауы қажет, яғни $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$.

Бұл шартты тек δ - функция ғана қанағаттандырады. Біздің жағдайымыз үшін

$$\delta(E(x, a) - E_0) = \omega(x) \quad (1)$$

$\delta(E - E_0)$ түрінде берілген үлестіру жүйенің x микрокүйлері үшін E механикалық энергияның мәні тұрақты және E_0 мәніне жуық екендігін көрсетеді.

Барлық микрокүйлер фазалық кеңістікте $\Gamma_0(E, a)$ көлем алады. Сонда $\omega(x)$ үлестіру

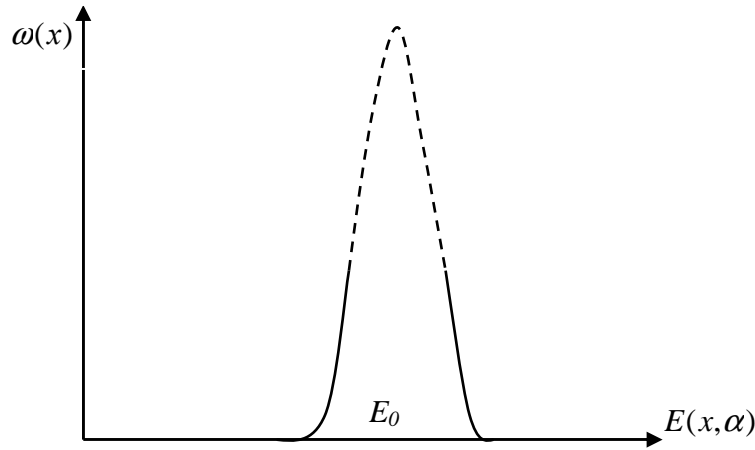
$$\omega(x) = \frac{\delta(E(x, a) - E_0)}{\Gamma_0(E, a)} \quad (2)$$

Бұл үлестіру функциясының $E = E_0$ шартын қанағаттандыратындығын көрсетейік:

$$\bar{E} = \int_{\Gamma} E(x) \omega(x) (dx)^{6N} = \int_{\Gamma_0(E, a)} E(x) \frac{\delta(E(x, a) - E_0)}{\Gamma_0(E, a)} (dx)^{6N} = E_0 \quad (3)$$

(1)-ші өрнек үшін кез келген орта шама мынадай қатынаспен анықталады.

$$\overline{F} = \int_{\Gamma_0} F(x) \omega(x) (dx)^{6N} = F(E_0, a) \quad (4)$$



Сурет 1. Микроканондық үлестіру

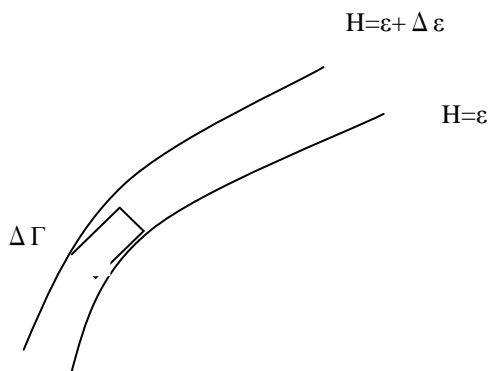
және бұл жағдайда барлық физикалық орта шамалар энергияның орта мәні мен сыртқы параметрлерге тәуелді болады деген термодинамикалық шарт орындалады.

(1) – ші өрнек адиабаттық жүйелер үшін микроканондық үлестіру деп аталады.

Микроканондық үлестіруді Лиувиль теоремасымен салыстыруға болады. Жүйенің белгілі бір бастапқы күйіне фазалық кеңістіктің $\Delta\Gamma$ – көлемі, ал соңғы күйіне - $\Delta\Gamma^f$ көлем сәйкес келсін. Лиувиль теоремасы бойынша $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma^f$, бұл жағдайда микроканондық үлестіру бойынша екі күйдің (бастапқы және соңғы) де ықтималдықтары бірдей болуы қажет. Яғни, біз жүйенің бастапқы күйден соңғы күйге механикалық анықтылықпен (детерминдікпен) өтуінің ықтималдықтары бірдей деген дұрыс тұжырымға келеміз.

Тарихи тұрғыдан Больцман және оның ізбасарлары классикалық статистикада микроканондық үлестірудің қабылдануын ол арқылы алынған орта мәндерді уақыт бойынша алынған орта мәндермен салыстыру арқылы түсіндіргілері келді. Осыған байланысты Больцман эргодикалық болжам ұсынды.

Эргодикалық теория бойынша көп санды еркіндік дәрежесі бар тұйықталған механикалық



Сурет 2.

жүйенің қозғалысының күрделілігі соншалық, уақыт артқан сайын жүйенің фазалық траекториясы $H(q,p)=E$ энергиялық беттің барлық нүктелері арқылы өтеді, Больцманның өзі эргодикалық болжамды былай тұжырымдайды: «Жылумен қозғалыстың берекетсіздігі мен денеге әсер ететін сыртқы күштердің тез өзгеруі жылулық қозғалыстағы атомдардың дененің ішкі энергиясына сәйкес келетін координаталар мен жылдамдықтардың барлық мүмкін мәндеріне ие болуының ықтималдығын туғызады». Эргодикалық болжамнан $\tilde{F}(q, p)$ - яғни, уақыт бойынша алынған орта мәнге $\overline{F}(q, p)$ - микроканондық орта шаманың сәйкес келетіндігін көрсетейік.

Ол үшін микроканондық ансамбльдің $\bar{b}(q,p)$ – беттік тығыздығын енгізейік. 2-суретте мәндері жуық H және $H = \varepsilon + \Delta\varepsilon$ екі изоэнергиялық бет берілген. Егер Δn арқылы осы беттердің $\Delta\Sigma$ - элементтері арасындағы қашықтықты белгілесек, онда

$$|\text{grad } H| \cdot \Delta n = \Delta\varepsilon \quad (5)$$

бұдан

$$\Delta n \cdot d\Sigma = \frac{\Delta\varepsilon}{|\text{grad } H|} d\varepsilon \quad (6)$$

мұндағы

$$|\text{grad } H| = \left\{ \sum_{i=1}^{2S} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

бұл $2s$ өлшемді Γ -кеңістіктегі Гамильтон функциясының градиенті (6)-шы микроканондық үлестіру үшін беттік тығыздық:

$$\bar{b}(q, p) \sim \frac{1}{|\text{grad } H|} \quad (8)$$

Γ -кеңістіктегі фазалық траекторияның элементі

$$d\ell = \left\{ \sum_{i=1}^{2S} [(dq_i)^2 + (dp_i)^2] \right\}^{1/2} \quad (9)$$

бұдан канондық қозғалыс теңдеулерін пайдалансақ:

$$\frac{d\ell}{dt} = \left\{ \sum_{i=1}^{2S} [\dot{q}_i^2 + \dot{p}_i^2] \right\}^{1/2} = \left\{ \sum_{i=1}^{2S} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} = |\text{grad } H| \quad (10)$$

Уақыт бойынша анықталатын орта мән:

$$\tilde{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F[q(t), p(t)] dt = \frac{\int F(q, p) \frac{d\ell}{|\text{grad } H|}}{\int \frac{d\ell}{|\text{grad } H|}} = \frac{\int F(q, p) \bar{b}(q, p) d\ell}{\int \bar{b}(q, p) d\ell} \quad (11)$$

Мұнда (10)-шы және (8)-ші өрнектер пайдаланылды және уақыт бойынша алынған интеграл барлық тұйықталған эргодикалық траекториялар бойынша алынған интегралмен ауыстырылды. $F(q,p)$ және $\bar{b}(q,p)$ функциялары $d\Sigma$ беттік элементте тұрақты деп алуға болатындықтан ℓ бойынша интегралдауды Σ бойынша интегралдауға ауыстырамыз, сонда

$$\bar{F} = \frac{\int F(q, p) \bar{\delta}(q, p) d \Sigma}{\int \bar{\delta}(q, p) d \Sigma} \quad (12)$$

мұнда \bar{F}^m - микроканондық үлестіру бойынша анықталатын орта шама.

Тарихи тұрғыдан алғаш ұсынылған теориялардың бірі болғандықтан эргодикалық теорияның кателері де байқалды. Сондықтан П.Эренфест (1912 ж.) жүйенің фазалық траекториясы үлкен уақыт аралықтарында $H(q, p) = E$ энергиялық беттің кез келген нүктесіне шексіз жақындай алады деп тұжырымдалатын квазиэргодикалық жорамал ұсынды. Квазиэргодикалық теория механикалық жүйелердің көптеген түрін түсіндіре алды және (12)-ші өрнекті қорытып шығарғанмен де бұл теория да кейін дами алған жоқ.

§2. Канондық үлестіру

Микроканондық үлестіруді пайдаланып классикалық статистикалық физиканың негізгі мәселелерінің көбін шешуге болады. Бірақ бұл үлестіруді іс жүзінде нақты жүйелерге қолдану математикалық тұрғыдан көптеген қиындықтар туғызды. Әсіресе жүйедегі бөлшектердің координаталары мен импульстеріне тәуелді функциялардың орта мәндерін есептеуге, фазалық кеңістік бойынша интегралдауды $H(q, p) = E$ болатын көп өлшемді бетте жүргізу қажет болды.

Ал Гиббс ұсынған канондық үлестіру әдісінде мұндай қиындықтар мен кемшіліктер болған жоқ. Бұл жағдайда жүйенің энергиясы E бекітілген нақты мәнге ие болмайды, энергияның әртүрлі мәндерінің ықтималдығы \bar{E} орта шаманың төңірегінде жіңішке және үшкір максимум түрінде жинақталады. Егер осы жіңішке, үшкір максимумның салыстырмалы ені Δ/\bar{E} жүйенің энергиясының флуктуациясымен шамалас болса, яғни $\Delta/\bar{E} \sim 1/\sqrt{N}$, мұндағы N - жүйедегі бөлшектердің саны, онда Гиббс әдісімен алынған нәтижелер $1/\sqrt{N}$ дәлдікпен микроканондық үлестіру нәтижелерімен сәйкес келеді.

Термостатқа орналасқан изотермиялық жүйенің $\omega(x)$ үлестіру функциясын анықтайық. Изотермиялық жүйені бір үлкен жүйенің бөлігі деп қарастырып, осы бөлік үшін үлестіру функциясын қарастырамыз.

Жүйенің бөлігін екі x' және x'' қосымша кішкене жүйелерге - жүйешелерге бөлеміз. Үлестіру функциясы $\omega(x)$ бірінші және екінші жүйешелер үшін олардың толық энергиясына тәуелді болады:

$$\begin{aligned} \omega(x') &= \omega(H'(x', a')) \\ \omega(x'') &= \omega(H''(x'', a'')) \end{aligned}$$

Изотермиялық жүйенің толық энергиясы жүйешелердің толық энергиялары мен олардың өзара әсерлесу энергиясының қосындысына тең болады

$$H(x, a) = H'(x', a') + H''(x'', a'') + U_{12}$$

Егер жүйешелердің өздерін үлкен қылып тандап алса, олардың өзара әсерлесу энергиясын U_{12} – ні ескермеуге болады, сонда

$$H = H' + H''$$

Енді тәуелсіз жүйешелер үшін ықтималдықтарды көбейту ережесін пайдалансақ

$$\omega(H' + H'') = \omega(H') \cdot \omega(H'')$$

Осы қатынасты логарифмдейік

$$\ln \omega(H' + H'') = \ln \omega(H') + \ln \omega(H'')$$

оң және сол жақтарын дифференциалдасак

$$d \ln \omega(H' + H'') = d \ln \omega(H') + d \ln \omega(H'')$$

немесе

$$[\ln \omega(H' + H'')]'(dH' + dH'') = [\ln \omega(H')]'(dH') + [\ln \omega(H'')]'(dH'')$$

соңғы теңдеуде dH' және dH'' шамаларының нөлге тең екендігін ескерсек:

$$[\ln \omega(H' + H'')] = [\ln \omega(H')] = [\ln \omega(H'')] = \alpha$$

мұнда α - тұрақты шама және әртүрлі аргументтер бойынша бір функциядан алынған туындылар өзара тең болуы үшін бұл параметр тұрақты болу керек деген шарт пайдаланылған. Соңғы теңдікті интегралдасак

$$\ln \omega(H) = \alpha H + \beta$$

бұдан

$$\omega(x) = e^{\alpha H(x,a) + \beta}$$

Нормалау шартының физикалық мағынасында α теріс шама болуы қажет. α және β параметрлерінің орнына жаңа θ және Ψ тұрақтыларын енгізсек:

$$\alpha = -\frac{1}{\theta}, \quad \beta = \frac{\Psi}{\theta}$$

Сонда үлестіру функциясы

$$\omega(x) = e^{\frac{\Psi - H(x,a)}{\theta}} \quad (13)$$

(13)-ші қатынас изотермиялық жүйелер үшін канондық Гиббс үлестіруін береді. Бұл үлестіруді қорыту барысында жүйедегі әсерлесулер өте әлсіз және температура тұрақты болады деген жорымалдар пайдаланылған.

θ параметрі каноникалық үлестірудің модулі деп аталады. Ψ тұрақтысы үлестіру функциясын нормалау шартымен анықталады:

$$\int_{\Gamma} \omega(x) (dx)^{6N} = 1$$

Мұнда интеграл бүкіл фазалық кеңістік бойынша алынады.

Егер жүйе N бірдей ажыратылмайтын бөлшектерден тұрса, бұл бөлшектердің орындарын ауыстырғаннан жүйенің жаңа микрокүйлері пайда болмайды.

N бөлшектерден $N!$ орын ауыстырулар жасауға болатындықтан ажыратылмайтын бөлшектерден тұратын фазалық кеңістікті $N!$ есе кішірейту керек. Сонда Гиббстің каноникалық үлестіруі

$$\omega(x) = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} \quad (14)$$

Бірақ көптеген жағдайларда $\frac{1}{N!}$ көбейткіші нормалау коэффициенттеріне ғана әсер ететіндіктен бұл көбейткішті жазбауға болады.

§3. Гиббстің канондық үлестіруінің қасиеттері

Каноникалық үлестірудің негізгі қасиеттері мен одан шығатын салдарларды қарастырайық. Ол үшін үлестірудің қандай параметрлерге тәуелді екенін анықтайық. Алдымен, нормалау шарты

$$\int_{\Gamma} e^{\frac{\Psi-H(x,a)}{\theta}} (dx)^{6N} = 1 \quad (15)$$

мұнда интеграл барлық фазалық ансамбльдер бойынша алынады; $H(x,a)$ - ансамбльдің бір жүйесінің толық механикалық энергиясы және сыртқы параметрлер a_k мен жүйенің фазалық кеңістіктегі x координаталарына тәуелді функция. θ - үлестіру модулі деп аталатын тұрақты шама және ансамбльдің барлық жүйелері үшін бірдей; $\Psi(a, \theta)$ - нормалау шартынан анықталатын тұрақты және сыртқы параметрлер a мен модуль θ -ға тәуелді, яғни ансамбльдің барлық жүйелері үшін бірдей; x - әрбір жүйенің $6N$ - ішкі параметрлері, Γ - барлық фазалық кеңістік, яғни, ішкі параметрлердің өзгеру облысы.

Канондық үлестірудің параметрлерінің арасындағы қатынастарды тағайындайық. Ол үшін (15) - ші өрнекті a_k бойынша дифференциалдайық:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_k} \int_{\Gamma} e^{\frac{\Psi(a, \theta)-H(x,a)}{\theta}} (dx)^{6N} &= \int_{\Gamma} \frac{\partial}{\partial a_k} \left(e^{\frac{\Psi(a, \theta)-H(x,a)}{\theta}} \right) (dx)^{6N} = \\ &= \frac{1}{\theta} \int_{\Gamma} \frac{\partial \Psi}{\partial a_k} e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} - \frac{1}{\theta} \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial a_k} e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} = 0 \end{aligned}$$

Бұдан орта шаманың анықтамасы бойынша

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} \right)_{\theta} = \left(\frac{\partial H}{\partial a_k} \right)_{\theta} \quad (16)$$

Жүйенің механикалық энергиясынан сыртқы параметр бойынша алынған туынды теріс таңбамен алынған жалпылама күшті береді:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a_k} \right)_{\theta} = -A_k$$

Демек,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a_k} \right)_{\theta} = -\bar{A}_k = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} \right)_{\theta} \quad (17)$$

Сонымен, біз канондық үлестірудің параметрлерімен сипаттаған жалпылама күштің орта мәнін алдық.

Енді (15)-ші қатынасты θ бойынша дифференциалдасақ

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \int_{\Gamma} e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} = \int_{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \theta} e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} = \int_{\Gamma} \frac{\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - (\Psi - H)}{\theta^2} e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} = 0$$

θ және Ψ шамаларының x – ке тәуелсіз екендігін ескерсек

$$\theta \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)_a = \Psi - \bar{H} \quad (18)$$

Жүйенің H орташа энергиясы ішкі термодинамикалық U энергияға тең екендігі белгілі. Сондықтан

$$U = \Psi - \theta \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)_a \quad (19)$$

Канондық үлестіру бойынша кез келген орта шама фазалық ансамбль бойынша алынған орта шамаға тең болады.

$$\bar{F} = \int_{\Gamma} F(x, a) e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} \quad (20)$$

Интеграл барлық фазалық кеңістік бойынша алынады. Мысалы, жүйенің ішкі энергиясы U жеке жүйелердің механикалық энергияларының фазалық ансамбльдер бойынша алынған орта мәніне тең болады:

$$U = \int_{\Gamma} H(x, a) e^{\frac{\Psi-H(x, a)}{\theta}} (dx)^{6N} = \bar{H} \quad (21)$$

U -функциясы ішкі энергия, ол θ және a_k параметрлеріне тәуелді

$$U(\theta, a) = \bar{H}(\theta, a)$$

(20)-шы теңдеу арқылы анықталатын кез келген $F(\theta, a)$ физикалық шама үшін мынадай катынас орындалады:

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial a} = \frac{1}{\theta^2} \cdot \overline{(F - \bar{F})(H - \bar{H})} \quad (22)$$

мұнда

$$\overline{(F - \bar{F})(H - \bar{H})} = \overline{FH} - \bar{F} \cdot \bar{H} \quad (23)$$

$\frac{\partial \bar{F}}{\partial a}$ шамасын есептейік

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{F}}{\partial a} &= \frac{\partial}{\partial a} \int_{\Gamma} F(x, a) e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} = \int_{\Gamma} \left[\frac{\partial F}{\partial a} + F(x, a) \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right) \right] e^{\frac{\Psi-H}{\theta}} (dx)^{6N} = \\ &= \frac{\partial \bar{F}}{\partial a} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial a} \bar{F} - \bar{F} \frac{\partial H}{\partial a} \right)\end{aligned}\quad (24)$$

(16)-шы өрнек бойынша

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial a} \right)_{\theta} = \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_{\theta} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial H}{\partial a} \bar{F} - \bar{F} \frac{\partial H}{\partial a} \right)\quad (25)$$

немесе (23)-ші қатынас негізінде

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial a} \right)_{\theta} = \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_{\theta} - \frac{1}{\theta} \overline{(F - \bar{F})} \left(\frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial \bar{H}}{\partial a} \right)\quad (26)$$

§4. Канондық үлестіру параметрлерінің физикалық мағынасы

Канондық үлестірудің модулі θ - ның мағынасы T – абсолют температураны беретіндігін көрсетейік.

Ол үшін алдымен канондық үлестірудің θ модулінің термодинамикалық температураның екі қасиетіне ие екендігін дәлелдейік:

- 1) температурасы бірдей термодинамикалық жүйелер өзара тепе-теңдікте болады;
- 2) температураға кері шама жүйенің δQ жылу мөлшерін өзгертетін интегралдық көбейткіш болып табылады.

Дәлелдеуі:

4. Үлестіру функциялары мынадай екі изотермиялық жүйемен берілсін:

$$W(x_1) = e^{-\frac{\Psi_1 - H_1(x_1, a_1)}{\theta_1}} \quad \text{және} \quad W(x_2) = e^{-\frac{\Psi_2 - H_2(x_2, a_1)}{\theta_2}}$$

Егер екі жүйені байланыстырсақ, олардың әсерлесуі нәтижесінде энергия алмасулар басталады. Бірақ $H_1 + H_2$ шамасы тұрақты болады. Екі жүйе біріккен жағдайдағы үлестіру функциясы:

$$W(x_1, a_2) = W(x_1) W(x_2) = e^{-\left(\frac{\Psi_1 + \Psi_2}{\theta_1 + \theta_2} \right) - \left(\frac{H_1(x_1) + H_2(x_2)}{\theta_1 + \theta_2} \right)}$$

Жүйелер тепе-теңдікте болғанда $\left(\frac{H_1}{\theta_1} + \frac{H_2}{\theta_2} \right)$ шамасы тұрақты болады және $(H_1 + H_2)$

қосынды тұрақты болуы үшін $\theta_1 = \theta_2$ шарты орындалуы қажет. Сонымен, өзара әлсіз әсерлесетін, θ модульдері бірдей, тепе-теңдік қалыптағы, жылулық контактыдағы жүйелерден құрылған жаңа жүйе де тепе-теңдік қалыпта болады.

2. Термодинамиканың жалпы түрде жазылған бірінші бастамасы

$$\delta Q = dU + \sum A_k da_k$$

мұнда A_k – жалпылама күш, a_k – жалпылама координата (сыртқы параметр). Мынадай өрнекті

$$\frac{\delta Q}{\theta} = \frac{dU + \sum A_k da_k}{\theta}$$

дифференциалдау нәтижесінде оның белгілі бір функцияның толық дифференциалы болатындығын дәлелдейік. Ішкі энергия U үшін (19) - шы өрнекті, A_k үшін (17)-ші өрнекті пайдалансақ

$$\frac{\delta Q}{\theta} = \frac{\left(d\Psi - \theta \frac{d\Psi}{d\theta} \right) - \sum \frac{d\Psi}{da_k} da_k}{\theta}$$

Яғни, $\left(\frac{1}{\theta} \right)$ көбейткіші жүйенің жылу мөлшерінің δQ өсімшесінің интегралдауыш көбейткіші болғаны. Демек, канондық үлестірудің θ модулі абсолют температурамен сәйкес келеді. Бұрынғы лекциялардан θ - теріс шама болуы мүмкін емес екендігі белгілі. Сондықтан θ параметрін абсолют температураның статистикалық аналогы немесе статистикалық температура деп те атайды.

Алға қарай

$$\theta = kT$$

болатындығын көрсетеміз. Мұнда T – абсолют температура, k – Больцман тұрақтысы.

Статистикалық температура жүйелердің фазалық кеңістікте орналасуын сипаттайды.

Енді канондық үлестірудің келесі параметрі Ψ - дің физикалық шамасы «еркін энергия» болатындығын көрсетейік. Термодинамикадан жалпылама күштің еркін энергиядан жалпылама координата бойынша алынған туындысына тең екендігі белгілі.

$U = \Psi - \theta \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)_a$ қатынасын $\theta = kT$ және $a = V$ екендігін ескеріп мынадай түрде жазамыз.

$$U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V \quad (27)$$

(27) - термодинамикадан белгілі Гиббс-Гельмгольц теңдеуі, Ψ параметрі мен еркін энергияның байланысы мына қатынастан да көрінеді:

$$\delta Q = \theta d \left(- \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right)_V = T d \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V$$

термодинамикада бұл өрнек TdS – ке тең, сонда

$$- \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V = ds$$

мұның екі жағында T – ға көбейтсек

$$-T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_v = -\theta \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_a = T ds$$

(27)-ші өрнекті пайдалансақ

$$\Psi = U - TS \quad \text{немесе} \quad \Psi = \bar{H} - TS \quad (28)$$

бұл еркін энергияның термодинамикалық потенциалы.

Ψ – параметрінің жүйенің негізгі термодинамикалық көрсеткіштерінің бірі екендігін тағайындағаннан кейін, осы параметрдің статистикалық физикадағы маңызын қарастырайық.

Канондық үлестірудің нормалау шартынан Ψ -ді былай өрнектеуге болады:

$$\Psi = -\theta \ln \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{\theta}} (dx)^{6N} = kT \ln z \quad (29)$$

мұнда

$$z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{kT}} (dx)^{6N} \quad (30)$$

z - күй интегралы деп аталады және статистикалық физикада өте маңызды роль атқарады. Интеграл жүйенің бүкіл микрокүйлері бойынша алынатындықтан, күй интегралы жүйенің ішкі күйін сипаттайды. Басқа сөзбен айтқанда, Z күй функциясы болып табылады және ол a_k , θ параметрлеріне тәуелді.

Күй интегралын пайдаланып кез келген статистикалық жүйенің еркін энергиясын, басқа да термодинамикалық параметрлерді есептеп шығаруға болады.

§5. Энтропия және оның күйлер ықтималдығымен байланысы

Еркін энергияның (28)-ші қатынасынан

$$S = \frac{\bar{H} - \Psi}{T} = \frac{\bar{H} - \Psi}{\theta} k$$

Ψ және θ параметрлері уақытқа тәуелсіз деп есептесек

$$S = -k \int_{\Gamma} \frac{\Psi - H}{\theta} e^{\frac{\Psi - H}{\theta}} (dx)^{6N} \quad (31)$$

Канондық үлестіруден

$$\frac{\Psi - H}{\theta} = \ln \omega(x)$$

болғандықтан (31)-ші теңдеуден энтропия үшін

$$S = -k \int_{\Gamma} \ln \omega(x) \omega(x) (dx)^{6N} \quad (32)$$

Егер орта шаманың анықтамасын пайдалансақ

$$S = -k \overline{\ln \omega(x)} \quad (33)$$

Яғни, энтропия ықтималдық тығыздығының логарифмінің орта мәнімен сипатталады. (33)-ші өрнектен энтропияның жүйенің механикалық параметрінің орта мәні ғана емес, таза статистикалық табиғаты бар екендігін көреміз. Міне, сондықтан, осы уақытқа дейін энтропияны өлшейтін құрал жоқ.

Энтропия жайындағы дәл және толық мәліметтерді кванттық теорияның негізінде ғана алуға болады.

Жүйенің дискретті күйлерін қарастыруға көшіп, (33)-ші өрнектегі энтропияны сипаттайтын ықтималдық тығыздығының логарифмінің орта мәнінің орнына жүйенің дербес микрокүйлерінің ықтималдығына ауыссақ

$$S = -k \overline{\ln W} = -k \sum_{i=1}^N W_i \ln W_i \quad (34)$$

мұнда N жүйенің барлық мүмкін күйлерінің саны, W_i – ішкі күйдің ықтималдығы

Енді жүйенің барлық N микрокүйлерінің ықтималдығы бірдей деп есептесек, онда уақиғалардың толық жүйесі шартынан

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

сонда

$$S = -k \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k \ln N \quad (35)$$

яғни, жүйенің энтропиясы оның барлық мүмкін микрокүйлерінің санының логарифміне пропорционал.

Ал берілген микрокүйді сипаттайтын жүйенің барлық микрокүйлерінің мүмкін саны термодинамикалық ықтималдық деп аталатындығы белгілі. Сонда N – ді W_T – ға ауыстырып жазсақ

$$S = k \ln W_T \quad (36)$$

Бұл белгілі Больцман қағидасы: жүйенің макрокүйлерінің энтропиясы термодинамикалық ықтималдықтың логарифміне пропорционал.

Бірақ көптеген есептерде энтропияның өзі емес, оның өзгеру шамасы ғана қажет болады, бұл жағдайда энтропия жүйенің фазалық кеңістікте алатын көлемінің логарифмімен анықталады:

$$S = k \ln \Delta \Gamma \quad (37)$$

Осылай анықталған энтропия жүйе күйлерінің функциясы болады және аддитивтік шартты қанағаттандырады. Ал, термодинамикалық ықтималдығы жоғары күйге үлкен фазалық көлем сәйкес келеді. Демек ол күйдің энтропиясы да үлкен болады. Жүйе өздігінен тек тепе-тең емес күйден тепе-тең күйге ғана өте алатындығынан, қайтымсыз процестердің энтропиясы өседі. Тепе-теңдік күй термодинамикалық ықтималдықтың максимум мәніне, яғни энтропияның үлкен мәнінде ғана болады.

§6. Максвелл – Больцман үлестірулері

Статистикалық физиканы оңай қолдануға болатын қарапайым және маңызды объектілердің бірі - идеал газ. Қалыпты жағдайда (атмосфералық қысым, 0°C) сутегі, оттегі, азот, гелий, аргон, неон сияқты газдарды өте үлкен дәлдікпен идеал газ ретінде қабылдауға болады. Бұл тақырыпта біз бөлшектері бір типтес атомдардан тұратын бір атомды идеал газды қарастырамыз.

Идеал газдар үшін $H(x, a)$ - Гамильтон функциясын $E(x)$ энергияға ауыстыруға болады. Сонда энергиясы E жүйені $(dx)^{6N}$ көлемде табу ықтималдығы (13)-ші теңдеу бойынша

$$dW(x) = e^{-\frac{E}{kT}} (dx)^{6N} = \text{const} e^{-\frac{E}{kT}} (dx)^{6N} \quad (38)$$

Өзара әсерлеспейтін бөлшектер жүйесі үшін E энергияны жеке бөлшектердің энергияларының қосындысы ретінде жазуға болады $E = \sum_{i=1}^N E_i$. Сонда (38)-ші ықтималдықтағы $(dx)^{6N}$ -ді N көбейткішке бөле аламыз:

$$dW(x) = \text{const} e^{-\frac{E}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \dots \times e^{-\frac{E}{kT}} dx_N dy_N dz_N dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} \quad (39)$$

Барлық i - ден басқа бөлшектер бойынша $b(N-1)$ айнымалы арқылы интегралдасак, i - ші бөлшектің ықтималдығы

$$dW(x_i, y_i, z_i, P_{x_i}, P_{y_i}, P_{z_i}) = \text{const} e^{-\frac{E}{kT}} dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z \quad (40)$$

Мұнда E_i - b айнымалының: $P_{x_i}, P_{y_i}, P_{z_i}, x_i, y_i, z_i$ функциясы ретінде қарастырылады. (40)-шы үлестіруді бір молекуланың μ - кеңістігі деп аталатын b - өлшемді фазалық кеңістікте қарастыруға болады. Жеке бөлшектің энергиясы

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{ном}} = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + U(x, y, z) \quad (41)$$

Осы өрнекті (30)-шы қатынасқа қойсақ

$$dW(P_x, P_y, P_z, x, y, z) = \text{const} e^{-\frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m kT} + U(x, y, z)} \cdot dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad (42)$$

бұл Максвелл – Больцман үлестіруі.

Кинетикалық және потенциалық энергиялардың әртүрлі айнымалыларға тәуелді болатындығынан (40)-шы өрнекті импульстер мен координалардың үш өлшемді кеңістіктеріндегі екі тәуелсіз үлестірулер түрінде жазуға болады.

$$dW(P_x, P_y, P_z) = A e^{-\frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m kT}} dp_x dp_y dp_z \quad (43)$$

$$dW(x, y, z) = B e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \quad (44)$$

мұндағы A және B нормалау шарттарынан анықталатын тұрақты шамалар.

(43)-ші импульс бойынша үлестіру идеал газдың Максвелл үлестіруімен сәйкес келеді. Бұл импульс бойынша үлестіру бөлшектердің қалай әсерлесетіндігіне байланысты болмайды, себебі әсерлесу энергиясын әр уақытта да потенциалдық энергияға енгізуге болады. Сондықтан, Максвелл үлестіруі кез келген классикалық жүйелер: газдар, сұйықтар, қатты денелер үшін бірдей орындалады.

Бөлшектердің координаталар бойынша потенциалдық өрісте үлестірілуі (44) – Больцман үлестіруі деп аталады. Потенциялық энергия тек бір айнымалыға, мысалы, $U(z)$ т., уелді жағдайда (44)-ті екі айнымалы бойынша интегралдасақ

$$dW(z) = B e^{-\frac{U(z)}{kT}} dz \quad (45)$$

1. (45)-тен біртекті ауырлық күш өрісіндегі идеал газ үшін барометрлік өрнекті алуға болады. Бұл жағдайда $U(z) = mgz$, ал $z = s$ биіктік бойынша бөлшектердің үлестірілуі

$$f(z) = \frac{dW(z)}{dz} = B e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (46)$$

$n(z)$ жалпы бөлшектер санының $f(z)$ функциясына тәуелділігінен

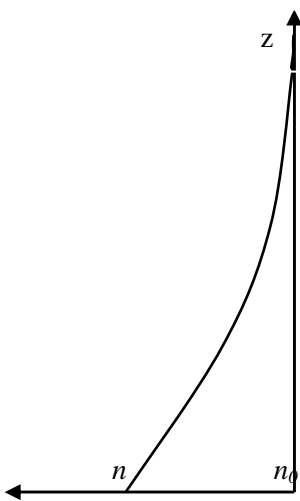
$$n(z) = \text{const} e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (47)$$

$z = 0$ болғанда көлем бірлігіндегі бөлшектер санының биіктік бойынша үлестірілуі

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (48)$$

газ қышқылының бөлшектердің тығыз-дығына пропорционалдығын ескерсек, белгілі барометрлік өрнекті аламыз (сурет 2):

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (49)$$



Сурет 2. Барометрлік өрнектің графигі

Атмосфераның жоғары қабаттарында тәжірибелік деректердің (49)-шы өрнектен ауытқитыны байқалған, оның себебі атмосфераның біртекті еместігінде.

2. Потенциялық энергиясы

$$U(x) = \frac{\alpha x^2}{2}$$

сызықтық гармоникалық осциляторлар жиынын қарастырайық.

α - квазисерпімділік коэффициенті, x -әрбір осцилятордың орнықты тепе-теңдік күйден ауытқу шамасы. Бұл осциляторлар үшін Больцман үлестіруі

$$\omega(x) = C e^{-\alpha x^2 / 2kT}$$

C-коэффициенті нормалау шартынан анықталады:

$$\tilde{N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2 / 2kT} dx = 1$$

бұдан $C = (\alpha / 2\pi kT)^{1/2}$.

Статистикалық тепе-теңдіктегі осцилятордың потенциялық энергиясы

$$\bar{\mathcal{E}}_{nom} = \int_{-\infty}^{\infty} U(x) \omega(x) dx = \frac{1}{2} kT$$

Ал осцилятордың жылдамдығы Максвелл үлестіруімен сипатталатын болғандықтан орташа кинетикалық энергия да

$$\bar{\mathcal{E}}_{кин} = \frac{1}{2} kT$$

Сонымен, сызықтық осцилятор үшін

$$\bar{\mathcal{E}}_{кин} = \bar{\mathcal{E}}_{nom} = \frac{1}{2} kT,$$

сонда толық энергияның орта мәні

$$\bar{\mathcal{E}} = \bar{\mathcal{E}}_{кин} + \bar{\mathcal{E}}_{nom} = kT \quad (50)$$

3. Шала өткізгіштердің физикалық қасиеттері оған енетін атомдардың қоспасына тәуелді екендігі белгілі. Статистикалық тепе-теңдік жағдайында бұл атомдар өзінің валенттік электрондарын шала өткізгіштердің өткізгіштік зоналарына береді де, қоспалардың оң зарядты иондарына айналады.

Осындай еркін электрондар бұлтымен қоршалған қоспалы ионның төңірегіндегі өткізгіштік зонасына диссоцияланған электрондардың электр өрісін қарастырайық. n -арқылы шала өткізгіштегі еркін электрондардың орташа концентрациясын, ал $n_1(r)$ – қоспалы ионның өрісіндегі электрондардың концентрациясын, r – арқылы ионға дейінгі қашықтықты белгілейік.

Егер $\varphi(r)$ нүктелік оң зарядты $(+e_0)$ ион мен заряды $-e_0$ ($n_1 - n$) артық электрондардың электр өрісінің потенциалы болса, Пуассон теңдеуінің түрі

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{4\pi e_0}{\varepsilon} [n_1(r) - n] \quad (51)$$

мұндағы ε - диэлектрлік тұрақты, сонымен қатар, заряды $(+e_0)$ ионды координаттар жүйесінің басына орналастырсақ потенциал φ

мынадай шекаралық шартты қанағаттандырады:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \varphi(r) = \frac{e_0}{\varepsilon r} \quad (52)$$

$n_1(r)$ электрондардың концентрациясы (44)-ші өрнекпен, яғни Больцман үлестіруімен, потенциал φ – (51) -ші теңдеумен анықталады деп қабылдасақ

$$n_1(r) = n e^{e_0 \varphi / kT} \quad (53)$$

мұндағы $(-e_0 \varphi)$ - потенциалы φ өрістегі электронның потенциялық энергиясы. (51)-ші өрнекті (53)-шы теңдеуге қойып, жүйенің сфералық симметриялы қасиетін ескерсек

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{4\pi en}{\varepsilon} (e^{e_0\varphi/kT} - 1) \quad (54)$$

Ал егер $e_0\varphi/kT \ll 1$ болса (54)-ші теңдеудің оң жағындағы экспоненнті қатарға жіктеуге болады, сонда

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = q^2 \varphi \quad (55)$$

мұндағы $q^2 = 4\pi e_0^2 n / \varepsilon kT$

(55)-ші теңдеудің (52)-ші шекаралық шартты қанағаттандыратын шешуі

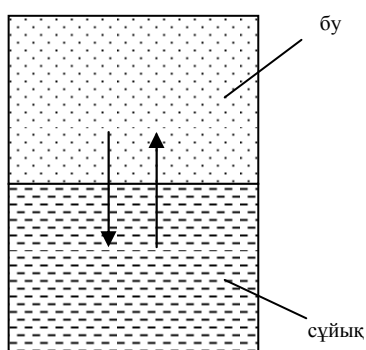
$$\varphi = \frac{e_0}{\varepsilon r} e^{-qr} \quad (56)$$

Потенциалдық экспоненциалды кемуінің характерлік ұзындығы

$$r_0 = \frac{1}{q} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi e_0^2 n}} \quad (57)$$

(57) - Дебайдың экрандау радиусы деп аталады.

§7. Үлкен канондық үлестіру



Сурет 3. Бөлшектер саны айнымалы жүйенің мысалы.

Канондық үлестіру термостаттағы жүйелер үшін қорытылып шығарылды. Бірақ физикада тек энергия ғана емес, бөлшектердің саны да өзгертін жүйелер жиі кездеседі. Мұндай жүйенің мысалы ретінде сұйықтың бетіндегі буды қарастыруға болады. Молекулалар сұйықтан буға, будан сұйыққа ауыса береді. Яғни, осы жүйенің әрбір бөлігінде бөлшектердің саны айнымалы деп қарастыра аламыз (сурет 3).

Бөлшектер саны айнымалы жүйелер үшін термодинамикада Ψ - еркін энергия арқылы сипатталатын μ - химиялық потенциал ұғымы енгізіледі.

$$\mu = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (58)$$

химиялық потенциалдың анықтама-сынан

$$\Psi = \mu \cdot N + \Omega(\mu, V, T) \quad (59)$$

мұнда Ω - жаңа термодинамикалық потенциал.

Әрбір уақыт моментінде жүйедегі бөлшектер саны тұрақты болады. Ал, келесі уақыт моментінде бөлшектердің саны өзгереді. N бірдей, ажыратылмайтын бөлшектерден тұратын жүйелерге δN өлшемді кеңістік үшін Гиббстің канондық үлестіруі орындалады. Яғни, осы жүйе үшін үлестіру:

$$dW(x) = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Psi-H}{kT}} (dx)^{6N} = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega+\mu N-H}{kT}} (dx)^{6N}$$

ал, басқа N' бөлшектен тұратын жүйе үшін басқа канондық үлестіру жазуға болады:

$$dW' = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N}$$

Бөлшектерінің саны айнымалы нақты жүйеге сәйкес келетін күйлердің толық жиыны үлкен канондық ансамбль деп аталады:

$$\rho(N) = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} \quad (60)$$

(60)-шы өрнек саны айнымалы бөлшектерден тұратын жүйенің үлестіруін сипаттайды. Бұл үлестіру Гиббстің үлкен канондық үлестіруі деп аталады. Бұл үлестіруге кіретін $\Omega(V, T, \mu)$ шамасы үлкен термодинамикалық потенциал деп аталады және ол үлкен канондық үлестіруді нормалау шартынан анықталады.

Нормалау шартын табу үшін (60)-шы өрнекті канондық ансамбльдің фазалық айнымалылары арқылы интегралдау қажет және Гиббстің үлкен ансамбліне кіретін барлық канондық ансамбльдерді қосамыз, яғни

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N} = 1 \quad (61)$$

бөлшектер саны айнымалы жүйенің кез келген шамасының орта мәні

$$\bar{F} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\bar{A}} F(N, x) e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N} = 1 \quad (62)$$

кейбір шамалардың орта мәндерін жазалық:

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\bar{A}} N \cdot e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N}$$

$$\bar{U} = H = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\bar{A}} H \cdot e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N}$$

Үлкен термодинамикалық потенциал Ω - бөлшектер саны мен фазалық айнымалылардан тәуелсіз болғандықтан (61)-ші өрнекті былай жазуға болады:

$$e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!} \int_{\Gamma} e^{\frac{H}{kT}} (dx)^{6N} = 1 \quad (63)$$

бұдан

$$\Omega = -kT \ln \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!} \int_{\Gamma} e^{\frac{H}{kT}} (dx)^{6N} \quad (64)$$

Ω - шамасының термодинамикалық мағынасын түсіндіру үшін оның $\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \frac{\partial \Omega}{\partial v}, \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ дербес туындыларын табайық.

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{v,\mu} = \frac{1}{T}(\Omega + \mu \bar{N} - \bar{H}) \quad (65)$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P; \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,v} = -\bar{N} \quad (66)$$

(65), (66)-шы теңдеулер орындалуы үшін үлкен термодинамикалық потенциал

$$\Omega = \Psi(T, V, N) - \mu N \quad (67)$$

түрінде алынса жеткілікті. Мұндағы $\Psi(T, V, N)$ - тепе-теңдіктегі жүйенің еркін энергиясы. Енді (67)-ны (65) және (66)-шы қатынастарға қойсақ

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{v,\mu} = \frac{\Psi - \mu N + \mu N - H}{T} = -\frac{TS}{T} = -S$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\bar{N} \quad (68)$$

бұдан

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (69)$$

жалпы жағдайда жүйеге жасалатын жұмыс $dA = -\sum R_i a_i$ болғанда, термодинамикалық күйлер

$$R_i = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i}\right)_{T,\mu,a_j \neq a_i} \quad (70)$$

Мысалы, жұмыс - кернеулігі магнит өрісіндегі магнетикке (магнетиктің үстінен) жасалса, онда $dA = -Md$ және магниттелу

$$M = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,M} \quad (71)$$

Ал $N_\mu = N_\varphi = \Psi + pV$ болғандықтан (67)-шы қатынас бойынша

$$\Omega = -PV \quad (72)$$

сондықтан, егер үлкен термодинамикалық потенциал (64)-ші қатынастан есептелсе, T, V және μ арқылы өрнектелген PV - күй теңдеуін аламыз.

Гиббстің үлкен канондық үлестіруінде күй интегралы ретінде мына шама алынған.

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!} \int_{\Gamma} e^{\frac{H}{kT}} (dx)^{6N} \quad (73)$$

Есептер мен жағтығулар

1. Өте көп бөлшектерден ($N \rightarrow \infty$) тұратын жүйелер үшін Гиббстің Канондық үлестіруі микроканондық үлестіруге ауысатындығын көрсетіңдер.

Шешуі: Микроканондық үлестіруін энергияның аықталмағандығы өте аз шама болады,

$\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$. Кез келген физикалық шаманың орта мәні $\bar{F}(\theta, a)$ үшін

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} (\overline{F - \bar{F}})(\overline{H - \bar{H}})$$

өрнегіндегі F – тің орнына жүйенің H механикалық энергиясын қойсақ

$$\overline{(H - \bar{H})^2} = kT^2 \frac{d\bar{H}}{dT}$$

ал гамильтонианды сипатталатын жүйенің энергиясының салыстырмалы флуктуациясы

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2}{E^2}, \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{kT^2 C_v}{\bar{E}^2}$$

жүйенің E энергиясы мен C_v жылу сымдылығы N – бөлшектер санына пропорционал,

сонда $\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} \sim \frac{1}{N}$. Басқаша айтқанда ($N \rightarrow \infty$) жағдайында изормиялық жүйенің энергиясының флуктуациясы нөлге ұмтылады:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}{\bar{E}} \sim \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{N}} = 0$$

Бұл нәтиже жүйеде бөлшектер саны өте көп болғанда канондық үлестірудің негізгі қасиеттерінің бірі болып табылады.

2. 0^0 С температурада ауаның қысымы қандай биіктікте үш есе азаяды.

$$\text{Жауабы: } H = \frac{kT}{mg} \ln 3 = 8,6 \text{ км.}$$

3. Қандай биіктікте газдың тығыздығы теңіз деңгейіндегі мәннің 50 % құрайды?

Температура тұрақты және 0°C тең. Есеп екі жағдай үшін: а) ауа, б) сутегі шешіндер.

$$\text{Жауабы: а/ 5,5 км, б/ 80 км.}$$

4. Ауаның молекулалық салмағы 29 деп алып, барометрлік өрнек арқылы 1 см^3 көлемдегі молекулалар саны 1,10 және 80 км биіктіктегі бөлшектердің η_0 толық санына қатынасын анықтандар. Температура 273°K -ге тең.

$$\text{Жауабы: 88 \% ; 28 \% және 0,005 \%}$$

5. Табанының ауданы 1 см^2 , биіктіктері 1 000, 10 000 және 80 000 бағанадағы ауа молекулаларының толық сандарын салыстырыңдар.

Шығарылуы: табаны: 1 см^2 , биіктігі H бағанадағы молекулалар саны

$$N(H) = \int_0^H \eta(z) dz = \eta_0 \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \eta_0 \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)$$

ауаның молекулалық салмағын 29 деп алып, биіктіктің мәндерін өрнекке қойсақ

$$N(\infty) = 2,11 \cdot 10^{25} = 35 \text{ моль}; \quad \frac{N(80)}{N(\infty)} = 0,99995$$

$$N(10) = 1,52 \cdot 10^{25} = 25,2 \text{ моль}; \quad N(1) = 0,25 \cdot 10^{25} = 4,2 \text{ моль}$$

Жер бетіндегі ауаның қысымын сипаттайтын биіктігі шексіз ауа бағнасының салмағы 35 моль немесе $3,5 \cdot 29 \cong 1,15 kT \approx 9,8 H$

6. Ауа бағанасын орташа биіктігін есептеңдер.

$$\text{Жауабы: } \bar{z} = 7,85 \text{ км}$$

7 тарау. Әсерлесетін бөлшектер статистикасы

§1. Термодинамикалық функцияларды күй интегралы арқылы сипаттау

Өткен тарауда жүйенің Ψ еркін энергиясы мен z күй интегралы арасындағы қатынасты тағайындадық.

$$\psi = -\kappa T \ln Z \quad (1)$$

Күй интегралы Z арқылы жүйенің кез келген термодинамикалық параметрі мен функциясын сипаттауға болады, сондықтан күй интегралы жүйенің көптеген параметрін түсіндіре алады.

Микроскопиялық параметрлер арқылы жүйенің термодинамикалық қатынастарын алу, термодинамикалық функцияларды есептеу статистикалық термодинамиканың негізгі мазмұны болып табылады.

Ψ еркін энергия арқылы анықталатын P -қысымды есептейік:

$$P = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T \quad (2)$$

z өрнекті пайдалансақ:

$$P = \kappa T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V}\right)_T \quad (3)$$

Бұл жүйе күйінің термодинамикалық теңдеуі, себебі (3) теңдеудің оң жағы V және T параметрлеріне тәуелді. (3)-теңдеудің екі жағында V -ға көбейтіп күй теңдеуін мынадай белгілі түрде де жаза аламыз:

$$PV = \kappa T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T \quad (4)$$

Жүйенің энтропиясы еркін энергиямен мынадай өрнек арқылы байланысқан:

$$S = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

Мұндағы Ψ -ді (1)-өрнекпен алмастырсақ:

$$S = \kappa \left[\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right] \quad (6)$$

Гиббс-Гельмгольц теңдеуінен U -ішкі энергияны табамыз:

$$U = \psi - T \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_V = -\kappa T \ln Z + \kappa (\ln Z) T + \kappa T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V T = \kappa T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

Ішкі энергия арқылы көлем тұрақты болғандағы жылу сыйымдылықты, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ өрнегін пайдаланып есептеуге болады:

$$C_V = \kappa T \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right] \quad (8)$$

$\Phi = \Psi + pV$ қатынасын пайдаланып, Φ –термодинамикалық потенциалды z арқылы жазамыз:

$$\Phi = \kappa T \left[\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln V} \right)_T - \ln z \right] \quad (9)$$

$H = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$ өрнегінен жүйенің H – энтальпиясын табамыз:

$$H = \kappa T \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_V \right] \quad (10)$$

Сонымен, барлық термодинамикалық функцияларды z -күй интегралы арқылы өрнектедік. Бірақ фазалық кеңістікте үлестіру функциясы белгілі болған жағдайдың өзінде күй интегралын есептеу оңай емес. Себебі, z өте күрделі өрнек арқылы анықталады:

$$Z = \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{H(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})}{\theta}} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$$

Сондықтан, z -күй интегралын есептеу үшін көбінесе жуықтау тәсілдері пайдаланылады. Күй интегралы үшін мультипликативтік қасиет орындалады:

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_k \quad (11)$$

§2. Идеал газдың термодинамикалық функциялары және күй интегралы

Канондық үлестіруді пайдаланып, идеал газдың кейбір термодинамикалық функцияларын есептейік.

z -күй интегралын есептеуге идеал газ үшін Гамильтон функциясын білу қажет.

$$H = \sum_{k=1}^N \left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k(x) \right) \quad (12)$$

Жүйені құрайтын бөлшектер өзара тәуелсіз болғандықтан, күй интегралын мына түрде жаза аламыз:

$$Z_0 = \frac{I}{N!} \int \frac{e^{-H}}{\theta} (dx)^{6N} = \frac{I}{N!} \left[\int e^{-\frac{-\sum \left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k \right)}{\theta}} (dx)^{6N} = \frac{I}{N!} \int e^{-\frac{\left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k(x_k, y_k, z_k) \right)}{\theta}} \times \right. \\ \left. \times dp_{kx} dp_{ky} dp_{kz} dx dy dz \right]^N \approx Z_k^N \frac{I}{N!}$$

мұнда z_k – бір бөлшектің күй интегралы.

Z_k – шамасын қарастырайық:

$$Z_k = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{p_x^2}{2m} + U_k\right) / \theta} dp_{kx} dp_{ky} dp_{kz} dx dy dz \quad (14)$$

p_x, p_y, p_z құраушыларының бірінен-бірінің тәуелсіздігін ескерсек, (14)-ті былай жазуға болады:

$$Z_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{kx}^2}{2m\theta}} dp_{kx} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{ky}^2}{2m\theta}} dp_{ky} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{kz}^2}{2m\theta}} dp_{kz} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(x,y,z)}{\theta}} dx dy dz \quad (15)$$

Бұл соңғы өрнекке Пуассон интегралын

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} dp = \sqrt{2\pi m\theta} \quad (16)$$

және потенциалық энергияның түрін пайдаланамыз

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x,y,z)}{\theta}} dx dy dz = \int 1 dx dy dz = V \quad (17)$$

сонда

$$Z_k = (\sqrt{2\pi m\theta})^3 V \quad (18)$$

Бұдан барлық жүйенің күй интегралы

$$Z_0 = (\sqrt{2\pi m\theta})^{3N} V^N \frac{1}{N!} \quad (19)$$

Күй интегралы арқылы еркін энергия мынадай түрде жазылады:

$$\psi = -\theta \ln z \quad (20)$$

біздің жағдайымызда (19)-шы өрнектен

$$\ln Z_0 = -\frac{3N}{2} [(\ln 2\pi + \ln m + \ln \theta) + N \ln V - \ln N!] \quad (21)$$

бұл қатынасты екі жағынан да $(-\theta)$ -ға көбейтіп, мәні үлкен N -дер үшін Стирлинг формуласын пайдалансақ, идеал газдың еркін энергиясы үшін өрнек:

$$\psi = -\theta N \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m\theta) + \ln V - \ln N \right] \quad (22)$$

(2)-ші теңдеуді пайдаланып (22)-ші қатынастан күй теңдеуін жазсақ:

$$P = -\frac{\partial \psi}{\partial V} = \frac{\theta \cdot N}{V} \quad (23)$$

Бір моль идеал газ үшін бұл өрнек Клапейрон- Менделеев теңдеуімен сәйкес келуі қажет:

$$P = \frac{\kappa NT}{V} \quad (24)$$

Салыстырудан канондық үлестірудің модулі мен абсолют температураның арасындағы байланыс шығады:

$$\theta = \kappa T \quad (25)$$

мұнда $\kappa = \frac{R}{N_0} = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – Больцман тұрақтысы.

(25)-тен біз статистикалық температураның канондық үлестірудің модулімен анықталатындығын көреміз.

Еркін энергияның (22)-ші теңдеуінен идеал газдың энтропиясын аламыз (5-ші теңдеу арқылы):

$$S = \kappa N \ln V + \frac{3}{2} \kappa N \ln T + S_0 \quad (26)$$

мұнда тұрақты S_0 -ге мынадай мүшелер енеді:

$$\left(\frac{3}{2} \kappa N \ln (2\pi\kappa m) - \frac{3}{2} \kappa N - \kappa N \ln N \right)$$

Енді ішкі энергия мен бір атомды идеал газ үшін жылу сыйымдылық C_V есептеп шығаруға болады:

$$U = \psi + TS = -\kappa T \left[N \ln V + \frac{3}{2} N (\ln T + \ln 2\pi\kappa m) \right] + \\ + T \left[\kappa N \ln V + \frac{3}{2} \kappa N \ln T + \frac{3}{2} \kappa N \ln 2\pi m + \frac{3}{2} \kappa N \right] = \frac{3}{2} \kappa NT + const \quad (27)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \kappa N = \frac{3}{2} R \quad (28)$$

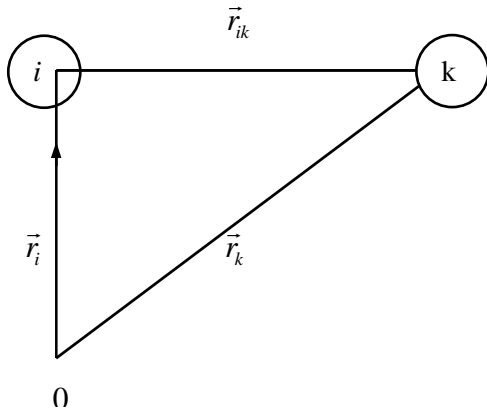
Сонымен, идеал газ үшін канондық үлестіруді пайдаланып негізгі термодинамикалық функциялар мен күй теңдеуін алдық.

Енді статистикалық әдісті нақты газдарға қолданайық. Идеал газға қарағанда нақты газдарда молекулалардың әсерлесуі өзгеше болады. Сондықтан, алдымен нақты газ молекулалары әсерлесуінің потенциалын қарастырамыз.

§3. Әерлесетін бөлшектер жүйесін статистикалық қарастыру

Нақты газ немесе сұйықтың идеал газдардан айырмашылығы молекулалардың мөлшері болуы мен олардың өзара әсерлесуінде деп есептеледі. Бірақ нақты молекулаларды нақты шариктер деп қабылдау да дұрыс емес, себебі молекуланың мөлшері оның басқа молекулаларға тартылу не тебілу сияқты құбылыстарына да байланысты.

Екі молекуланы қарастырайық. Олардың өзара әсерлесуі молекулалардың арақашықтығына тәуелді (сурет 1).



Сурет 1. Әсерлесуші молекулалар

$$|\vec{r}_i + \vec{r}_k| = r_{ik}$$

Әсерлесудің потенциалдық энергиясы қашықтықтың функциясы болып табылады:

$$\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|) = \Phi(r_{ik})$$

Осы потенциалдың түрін анықтау қажет. Тәжірибеден үлкен қашықтықта молекулалардың арасындағы әсер күші нөлге тең екендігі белгілі.

Молекулалар жақындаған сайын алдымен тартылыс күші байқалады, ал өте аз қашықтықта, керісінше, тебілу күші пайда болады. Осындай күрделі әсерлесуді сипаттау үшін екі молекуланың әсерлесу потенциалын екіге бөледі: тартылыс потенциалы және тебілу потенциалы. Жалпы жағдайда бұл потенциалдардың түрі:

$$\Phi_{\text{теб}} = \frac{A}{r^n} \quad \text{және} \quad \Phi_{\text{тарт}} = \frac{-B}{r^m} \quad \text{мұнда } m < n$$

Сонда толық әсерлесу потенциалы:

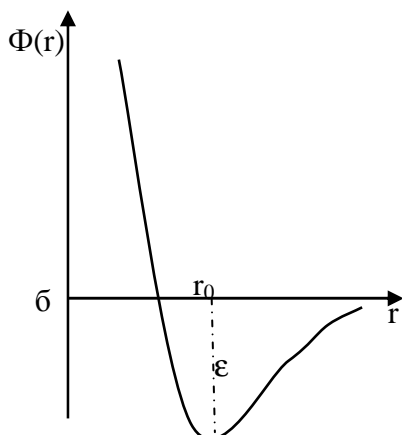
$$\Phi(r_{ik}) = \frac{A}{r_{ik}^n} - \frac{B}{r_{ik}^m} \quad (29)$$

Жиі пайдаланылатын потенциалдардың бірі – Ленард-Джонс потенциалы:

$$\hat{O}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (30)$$

мұнда $\delta - \Phi(r) = 0$ болған жағдайдағы r – дің мәні, ε – тартылыс энергиясының ең үлкен мәні (потенциялық шұңқырдың тереңдігі).

Бұл потенциалдың түрі графикте көрсетілген (сурет 2). Молекулалардың әсерлесу энергиясы белгілі болса, нақты бөлшектерден тұратын жүйенің статистикалық теориясын құруға болады. Ол үшін z күй интегралын есептеу қажет.



Сурет 2. Екі молекуланың әсерлесуінің потенциалы

$$Z = \int e^{-\frac{H}{\theta}} (dx)^{6N} \quad (31)$$

Әсерлесетін бөлшектерден тұратын жүйелердің $H(x, a)$ энергиясы бөлшектердің кинетикалық энергиясы мен олардың әсерлесуінің потенциалдық энергияларынан тұрады.

$$H(x, a) = E_{\text{кин}} + U_{\text{есер}} \quad (32)$$

Барлық N - өзара әсерлесетін бөлшектердің потенциалдық энергиясы

$$U_{\text{әсер}} = U_{12} + U_{13} + \dots + U_{1N} + U_{2N} + \dots = \sum_{i < k} \Phi_{ik}$$

Сонда N бөлшектен тұратын жүйенің гамильтонианы

$$H(x, a) = \sum_{k=1}^N \frac{P_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \Phi_{ik} \quad (33)$$

(31)-ші өрнекті импульстер бойынша интегралдасак

$$Z = \int_r e^{-\frac{H(x,a)}{\kappa T}} (dx)^{6N} = \int_r e^{-\sum \frac{P^2}{2m\kappa T} - \frac{U_{\text{әсер}}}{\kappa T}} (dx)^{6N},$$

сонда

$$Z = \left(\sqrt{2\pi m \kappa T} \right)^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U_{\text{әсер}}(x)}{\kappa T}} dx_1 \dots dx_{3N} \quad (34)$$

егер мынадай белгілеу енгізсек:

$$Z_{\text{әсер}} = \frac{1}{V^N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U_{\text{әсер}}}{\kappa T}} dx_1 \dots dx_{3N} \quad (35)$$

онда әсерлесуші бөлшектер жүйесінің күй интегралы:

$$Z = Z_0 \cdot Z_{\text{әсер}}$$

мұнда Z_0 – идеал газдың күй интегралы.

Әсерлесудің жалпы жағдайында жүйенің еркін энергиясы

$$\psi = -kT \ln Z = -kT \ln Z_0 - kT \ln Z_{\text{әсер}} = \psi_0 + \psi_{\text{әсер}} \quad (36)$$

мұнда ψ_0 – идеал газдың еркін энергиясы, $\psi_{\text{әсер}}$ – еркін энергияға әсерлесудің салдарынан пайда болатын қосымша.

Жалпы жағдайда күй теңдеуі

$$P = -\frac{\partial \psi}{\partial V} = -\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial \psi_{\text{әсер}}}{\partial V} \right)_T \quad (37)$$

Сонымен, әсерлесуші бөлшектер жүйесі жайындағы есеп $U_{\text{әсер}}$ – әсерлесу функциясы мен (35)-ші $Z_{\text{әсер}}$ – әсерлесу интегралын анықтауға айналады.

§4. Нақты газдың күй теңдеуін қорыту

Күй теңдеуі мен термодинамикалық функцияларды алу үшін әсерлесу интегралын есептеу қажет.

$$Z_{\text{әсер}} = \frac{1}{V^N} \int_{\Gamma(q)} e^{-\frac{U_{\text{әсер}}}{\kappa T}} (dx)^{3N} = \frac{1}{V^N} \int_{\Gamma(q)} e^{-\frac{\sum \Phi_{ik}}{\kappa T}} (dx)^{3N}$$

Интеграл астындағы өрнекті мынадай түрде жазайық:

$$e^{-\frac{U_{acep}}{kT}} = e^{-\frac{\sum \Phi_{i\kappa}}{kT}} = \prod_{i<\kappa} e^{-\frac{\Phi(r_{i\kappa})}{kT}} \quad (38)$$

Сиретілген газдарда $r_{i\kappa} \gg r_0$, $\Phi(r_{i\kappa})$ – функциясы нөлге ұмтылады (сурет 2). Сондықтан $e^{-\frac{\Phi(r_{i\kappa})}{kT}}$ шамасы бірге жуық, яғни $f(r_{i\kappa}) = e^{-\frac{\Phi(r_{i\kappa})}{kT-1}}$ функциясын енгізген ыңғайлы, себебі бұл функция $r_{i\kappa} \gg r_0$ болғанда аз шама болады. (38)-ші теңдеуді $f(r_{i\kappa})$ функциясы арқылы былай жаза аламыз:

$$e^{-\frac{U_{acep}}{kE}} = \prod(1+f_{i\kappa}) = (1+f_{13})... = 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{14} + ...) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + ...) \quad (39)$$

Бірақ, сиретілген газдар үшін $r_{i\kappa} \gg r_0$ болғанда $f_{12} \cdot f_{13}$ көбейтіндісі $f_{i\kappa}$ – мен салыстырғанда екінші ретті аз шама болады. Сондықтан

$$e^{-\frac{U_{acep}}{kT}} \approx 1 + \sum f_{i\kappa} \quad (40)$$

деп жазуымызға болады.

Барлық молекулалар бірдей болғандықтан $f_{i\kappa}$ өзара тең деп қабылдаймыз. Сонда, молекулалардың саны N екендігін ескерсек, (40)- шы қосынды орнына

$$e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2} f(r_{i\kappa}) \approx 1 + \frac{N^2}{2} f(r_{i\kappa}), \quad (41)$$

(41)-ді (35)-ші өрнекке қойсақ

$$\begin{aligned} Z_{acep} &= \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = \frac{1}{V^N} \int_{\Gamma(q)} \left[1 + \frac{N^2}{2} f(r_{i\kappa}) \right] \cdot dV_1 dV_2 \dots dV_N = \\ &= \frac{1}{V^N} \left[V^N + \frac{N^2}{2} \int_{\Gamma(q)} f(r_{i\kappa}) dV_1 dV_2 \dots dV_N \right] \end{aligned}$$

$f(r_{i\kappa})$ тек i –ші және κ -шы молекулалардың координаталарына тәуелді болғандықтан, барлық басқа молекулалардың координаталарын V – көлемде интегралдау:

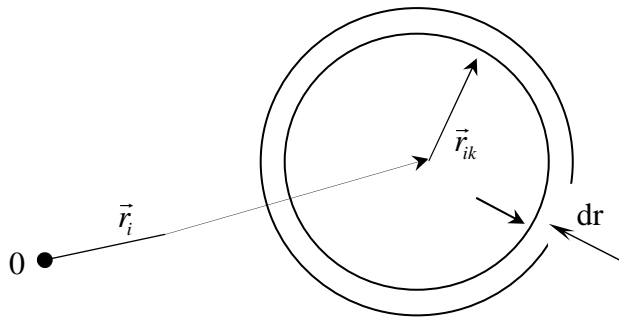
$$Z_{acep} = 1 + \frac{N^2}{2V^N} V^{N-2} \int f(r_{i\kappa}) dV_1 dV_\kappa \quad (42)$$

Енді i -ші молекуланың орнын сфералық координаталар жүйесінің басы деп қабылдадық. Осы жүйеде $r_{i\kappa}$ - ны радиус деп, dV_κ көлем элементін $4\pi r^2 dr$ деп алсақ, (42) – дегі интеграл

$$\int f(r) 4\pi r^2 dr \int dV_i = \beta \int dV_i$$

мұнда мынадай белгілеу енгізілген:

$$\beta = \int 4\pi f(r) r^2 dr \quad (43)$$



Сурет 3. Салыстырмалы молекуланың көлемі бойынша интегралдау

i -ші молекула V - көлемнің кезкелген нүктесінде бола алатындықтан $\int dV_i = V$
Сонда (42) – ші интеграл үшін

$$Z_{\text{әсер}} = 1 + \frac{N^2}{2V} \beta \quad (44)$$

Газдың тығыздығы аз, яғни бір молекулаға сәйкес көлем үлкен болғанда, $\frac{N}{V} \rightarrow 0$, енді (44)-тегі қосылғышты нольге теңестіруге болады. Бұл сиретілген нақты газдың идеал газға ұқсайтындығын көрсетеді. Яғни, $\frac{N}{V} \rightarrow 0$, болғанда нақты газ үшін $Z_{\text{әсер}} = 1$. (44)-ті пайдаланып нақты газдың еркін энергиясын есептелік

$$\psi = -\kappa T \ln Z = \psi_{\text{ид}} - \kappa T \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) \quad (45)$$

$\frac{N}{V}$ - қатынасын аз шама деп есептеп, логарифмді қатарға жіктеп, оның тек бірінші мүшесін ғана алайық. Сонда тұрақты қосылғыштарды алып тастағаннан кейін (45)-ші өрнек мынадай түрге келеді:

$$\psi = -\kappa T \left[N \ln V + \frac{N^2}{2V} \beta \right] \quad (46)$$

Енді нақты газдың қысымының өрнегін анықтай аламыз:

$$P = -\frac{\partial \psi}{\partial V} = +\kappa T \left[\frac{N}{V} - \frac{N^2 \beta}{2V^2} \right] \quad (47)$$

Белгілі бір жуықтауларды пайдаланып алынған (47) - ші өрнекті Ван-дер Ваальс теңдеуінен шығатын қысыммен салыстырайық;

$$P = \frac{\kappa NT}{V \left(1 - \frac{a_0 N}{V} \right)} - \frac{a_0 N^2}{V^2}$$

Бұл теңдеуді сиретілген газ үшін мынадай түрде жазуға болады:

$$P \approx \frac{\kappa NT}{V} \left(1 + \frac{a_0 N}{V} \right) - \frac{a_0 N^2}{V^2} \quad (48)$$

(48) -ші Ван – дер – Ваальс теңдеуі (47)-ші теңдеумен сәйкес келуі үшін

$$\beta = \frac{2(a_0 - \kappa T V_0)}{\kappa T} = \frac{2a_0}{\kappa T} - 2\epsilon_0 \quad (49)$$

шарты орындалуы қажет

(49)-шы шарт орындалған жағдайда (47)-ші және (48)-ші теңдеулердің шартты түрде сәйкес келуімен қатар статистикалық әдіс Ван-дер-Ваальстің күй теңдеуіне кіретін a_0 және ϵ_0 тұрақтыларының физикалық мағынасын ашуға да мүмкіндік береді.

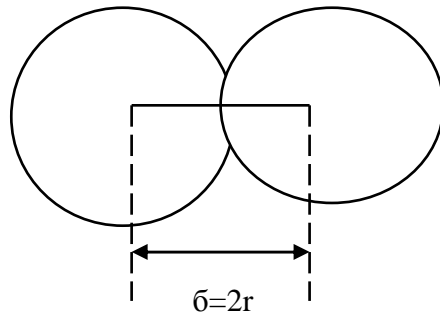
Шындығында да, (49) және (43)-ші өрнектердің негізінде

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr = 4\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{U(r)}{\kappa T}} - 1 \right) r^2 dr = \frac{2a_0}{\kappa T} - 2\epsilon_0 \quad (50)$$

Ал, Ван-дер-Ваальс теңдеуінде a -параметрінің тартылыс күштерін, ϵ – параметрінің тебілу күштерін сипаттайтындығы белгілі.

Енді (30)-шы молекулалардың әсерлесу потенциалын мынадай қарапайым потенциалмен алмастырайық:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & \text{егер } r \leq \bar{b} \\ \Phi(r), & \text{егер } r > \bar{b} \end{cases}$$



Сурет 4. Екі молекуланың орталарының ең кіші қашықтығы

біздің жағдайымызда \bar{b} - екі молекуланың біріне бірі жақындай алатын ең кіші қашықтығы болғандықтан ол молекуланың диаметріне тең болады (сурет 4).

Сонда

$$\beta = -4\pi \int_0^{\bar{a}} r^2 dr + 4\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{\kappa T}} - 1 \right) r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} \bar{a}^3 - 4\pi \int_{\bar{a}}^{\infty} \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{\kappa T}} - 1 \right) r^2 dr \quad (51)$$

Мұнда $\frac{4}{3}\pi\bar{b}^3 = 8V_0$, ал V_0 – молекуланың меншікті көлемі.

(51)-ші өрнектегі соңғы интегралды қарастырайық. Температура жоғары болғанда сиретілген газдар үшін $\Phi(r) \ll \kappa T$ шарты орындалады. Сондықтан экспонентті қатарға жіктеп оның бірінші мүшесімен шектелсек:

$$4\pi \int_{\bar{a}}^{\infty} \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{\kappa T}} - 1 \right) r^2 dr = 4\pi \int_{\bar{a}}^{\infty} \left(1 - \frac{\Phi(r)}{\kappa T} - 1 \right) r^2 dr = -\frac{4\pi}{\kappa T} \int_{\bar{a}}^{\infty} \Phi(r) r^2 dr$$

(51)-ші және (49)-шы өрнектерден

$$\epsilon_0 = 4V_0 \quad (52)$$

және

$$a_0 = -2\pi \int_a^{\infty} \Phi(r)r^2 dr \quad (53)$$

Сонымен, a_0 – параметрі төрт еселенген молекуланың меншікті көлеміне тең. Егер $\Phi(r)$ потенциалы теріс мәнді болса параметр a_0 оң мәнге ие болады (сурет 2). Егер (53)-тегі интеграл молекула қозғалатын барлық көлемнен алынған интеграл болса

$$a_0 = -\frac{1}{2|V|} \int \Phi(r) dv$$

Сонда екі молекуланың әсерлесу энергиясының көлем бойынша анықталған орта мәні:

$$\frac{2a_0}{V} = -\frac{1}{V|V|} \int \Phi(r) dv = -\overline{\Phi}_{асер}$$

(30)-шы потенциал үшін (52) және (53) – ші өрнектер арқылы есептелген a және v тұрақтыларының мәні тәжірибелік деректермен толық сәйкес келеді.

Идеал газдың ішкі энергиясынан тек әсерлесу энергиясына ғана айырмашылығы бар нақты газдың ішкі энергиясын есептейік:

$$U_p = U_{ид} + U_{асер}, \quad \text{мұнда} \quad U_{ид} = \frac{3}{2}kT$$

Газда $\frac{N(N-1)}{2} = \frac{N^2}{2}$ жұп әсерлесетін молекулалар болатындықтан әсерлесу энергиясы үшін мынадай өрнек аламыз:

$$U_{асер} = +\frac{N^2}{2} \overline{\Phi}_{асер} = -\frac{a_0}{V} N^2$$

Сонда нақты газдың толық ішкі энергиясы

$$U_H = +\frac{3}{2}kNT + \frac{N^2}{2} \overline{\Phi}_{асер}$$

§5. Сұйық күйдің статистикалық теориясы

Соңғы жылдары заттың сұйық күйінің статистикалық теориясы тез даму үстінде. Алдыңғы тақырыпта көрсетілгендей статистикалық теорияда әсерлесетін бөлшектер жүйесін сипаттау негізінен (35)-ші әсерлесу интегралдарын есептеуге айналады.

Бірақ молекулааралық әсерлесудің $\Phi(r)$ – потенциалының түрі белгілі емес және математикалық жуықтап есептеулерді тек қана кейбір жағдайлар, мысалы аса тығыз емес газдар үшін ғана жүргізуге болады. Сондықтан сұйық күйдің статистикалық теорияларында үлестірудің радиалдық функциялары деп аталатын әдіс қолданылады.

Екінші тарауда бөлшектердің кеңістікте орналасуын S – бөлшектік функциясының үлестіруін қолданып сипаттау мүмкіндігін қарастырғанбыз. Бірақ көптеген жағдайларда бұл функциялардың түрі белгісіз. Сондықтан S - бөлшектік функцияларды кейбір жалпы жағдайлар негізінде анықтауға тырысады. Мысалы, әсерлесетін бөлшектер жүйесінде кез келген бөлшектің орнын анықтайтын функция $f_1(\vec{r}) = 1/V$ деп қарастырылады. Мұндай бір бөлшектік функцияның үлестіруі бөлшектің берілген көлемнің кез келген жерінде болу ықтималдықтарының бірдей

болатындығын көрсетеді. Ал, қосарланған үлестіру функциясы $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ - екі бөлшектің алты өлшемді кеңістігінде қарастырылады. Егер бөлшектер өзара әсерлеспесе олардың үлестіру функциялары да тәуелсіз болады.

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_1)f(\vec{r}_2) = \frac{1}{V^2}$$

Екі бөлшек өзара әсерлескен жағдайда оның бірінің кеңістікте орналасуы екінші бөлшектің кеңістікте орналасу ықтималдығына әсер етеді. Сонда қосарланған үлестіру функциясын мынадай түрде жазуға болады.

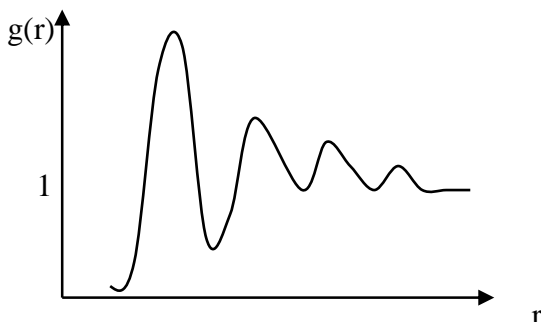
$$f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f_1(\vec{r}_1) \cdot f_u(\vec{r}_2/\vec{r}_1)$$

мұндағы $f_u(\vec{r}_2/\vec{r}_1)$ бірінші бөлшектің орны шартты түрде белгілі деп алғандағы екінші бөлшектің кеңістікте орналасуы. Жекеленген жағдайда, $f_u(\vec{r}_2/\vec{r}_1)$ функциясы тек бөлшектердің ара қашықтығына $r = (r_1 - r_2)$ тәуелді болады, ол үлестірудің радиалды функциясы деп аталады және былай белгіленеді – $g(r)$. Сфералық симметрияға байланысты бұл жағдайда dr - координаталарға тәуелді көлем элементі $4\pi r^2 dr$ - ге ауысады.

Жалпы жағдайды $g(r)$ радиалдық үлестіру функциясы көлемдегі барлық бөлшектердің санына (біреуінен басқасы) нормаланады және оның ықтималдығы:

$$dW(r) = \frac{(N-1)4\pi r^2 g(r) dr}{V}$$

Тәжірибелік түрде радиалдық үлестіру функциясы сұйықтар арқылы өтетін шашыраған рентген сәулелерінің бұрыштық тәуелділігін зерттеу арқылы тағайындалады және оның түрі 5 – суретте көрсетілген.



Сурет 5. Радиалдық үлестіру функциясының схемалық түрі

Графикте сұйықтағы бөлшектердің өзара орналасуында үндестік (корреляция) бар екендігі байқалады. Ол бөлшектердің өзара әсерлесуінің салдары және ара қашықтық r артқан сайын үндестік бірте-бірте әлсірей береді. $g(r)$ – қисығында жекеленген максимумдердің болуы сұйықтарды жақындық реті деп аталатын, яғни сұйықтағы бір бөлшектің екінші бір бөлшекті үлкен ықтималдықпен тек кейбір жағдайларда ғана кездестіретіндігін көрсетеді.

Бірінші максимум қамтитын ауданды есептеу арқылы тәжірибеде бір бөлшекке саны 6-дан 12 дейін өзгеретін көршілес бөлшектердің санының сәйкес келетіндігін анықтауға болады. Бұл сан кристалдық тордың түріне байланысты болады.

Сұйықтардың құрылымын сапалы түрде талдаудан басқа радиалдық үлестіру функциясы сұйықтың маңызды параметрлерінің аналитикалық түрін анықтауға да мүмкіндік береді. Мысал ретінде $g(r)$ радиалдық үлестіру функциясын пайдаланып U -ішкі энергияны қалай алуға болатындығын көрсетейік. Сұйық бөлшектерінің ілгермелі қозғалысы бөлшектердің өзара әсерлесуіне байланыссыз және идеал газдың ішкі энергиясы $3NkT/2$ -ге тең алайық. Сұйықтың әрбір жұп бөлшектері $\Phi(r)$ потенциялық энергиямен өзара әсерлеседі, r – екі бөлшектің өзара қашықтығы. Белгілі бір бөлшектің орыны $\vec{r}_1 = 0$ деп қарастырып, сол орыннан r және $r+dr$ қашықтықтағы бөлшектердің санын анықтайық;

$$dN(r) = \frac{4\pi(N-1)}{V} g(r)r^2 dr$$

Осы бөлшектердің әсерлесу энергиясы

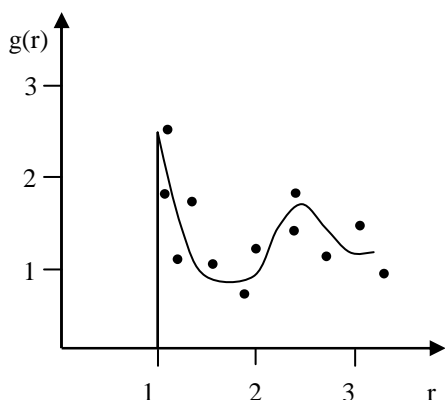
$$dU_1(r) = \Phi(r) dN(r)$$

Жүйенің бір бөлшегінің қалған басқа бөлшектермен әсерлесу энергиясын табу үшін соңғы өрнекті барлық мүмкін r – қашықтықтар бойынша интегралдау қажет. Молекулалардың әсерлесу күштері тек өте аз қашықта ғана әсер ететіндіктен интегралдау шегіне шексіздік алуға болады. Сонда

$$U_1 = \frac{4\pi(N-1)}{V} \int_0^{\infty} \hat{O}(r) g(r) r^2 dr$$

Жүйедегі барлық әсерлесудің толық энергиясын анықтау үшін алғашқы бөлшектің орыны кез келген орын болуы мүмкіндігін ескеріп, соңғы U_1 өрнегін $N/2$ -ге көбейту қажет, сонда

$$U_{\text{жсер}} = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} \Phi(r) g(r) r^2 dr$$



Сурет 6. Сұйық аргон үшін тәжірибелік деректер (кішкене шеңберлер) мен теориялық (тұтас сызық) есептелген радиалдық үлестіру функциясын салыстыру

Бөлшектердің санының өте көптігіне сәйкес $N-1 \approx N$ болады деп қабылдаймыз.

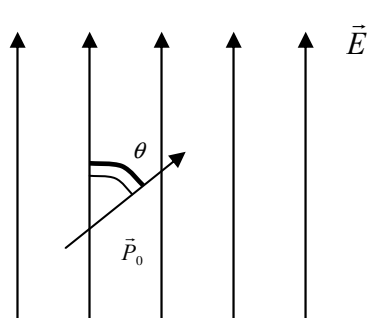
Сонымен $\Phi(r)$ - әсерлесу потенциалы мен $g(r)$ - радиалдық үлестіру функциясының көмегімен жүйенің толық ішкі энергиясы мынадай түрде жазылады:

$$U = \frac{3NkT}{2} + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} \Phi(r) g(r) r^2 dr$$

Сұйықтар теориясының келесі мақсаты әсерлесу потенциалы берілген жағдайдағы $g(r)$ радиалдық үлестіру функциясын анықтау болып табылады. Бірақ осы уақытқа дейін бұл мәселе өзінің дәл шешімін тапқан жоқ (сурет б).

§6. Диэлектриктердің статистикасы

Диэлектриктердің полярлануы, парамагнеттиктердің магниттелуі сияқты құбылыстар статистикалық заңдармен түсіндіріледі. Диэлектриктердің екінші текті полярлануын сипаттайтын Ланжевен теориясын қарастырайық. Қатаң байланыстағы дипольдары бар диэлектриктердің полярлануы молекулалардың \vec{P}_0 дипольдық моменттерінің кернеулігі \vec{E} электр өрісінің бойымен бағытталуына байланысты. Бірақ молекулалардың ретсіз жылулық қозғалыстары бұл бағыттылықты ұдайы бұзуға тырысады. Демек, әр бір дипольдың электр өрісінің бойымен бағытталуын кездейсоқ уақиға деп қарастыруға болады. Сондықтан диэлектриктердің полярлануын тек статистикалық физика заңдарымен түсіндіруге болады.



Сурет 7. Біртекті электр өрісіндегі диполь

Кернеулігі \vec{E} электр өрісте орналасқан \vec{P}_0 - қатаң байланысқан дипольды қарастырайық. Бұл жағдайда (сурет 7.) дипольдың өріске байланысты бұрылу бұрышына тәуелді болатын потенциалдық энергия

$$U = -(\vec{p}_0 \vec{E}) = -p_0 E \cos \theta \quad (53)$$

Дипольдарды тәуелсіз деп алып олардың бұрыштар бойынша $f(\theta)$ үлестіру функциясын қарастырайық. Больцман үлестіруі негізінде сыртқы электр өрісіндегі дипольдардың энергия бойынша үлестіру функциясы

$$f(U) = \text{const} e^{-\frac{U}{kT}} = \frac{e^{-\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}}}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dU} \quad (54)$$

Бізге маңыздысы $f(U)$ энергия бойынша үлестіруі мен $f(\theta)$ бұрыштар бойынша үлестіруінің арасындағы байланыс:

$$f(\theta) = \text{const} f(U(\theta)) \frac{dU}{d\theta} = \text{const} e^{-\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta = \frac{e^{-\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta} \quad (55)$$

Дипольдардың бұрыштар бойынша үлестіруі белгілі деп есептеп, $A = \frac{p_0 E}{kT}$ - белгілеуін енгізіп, \vec{P}_0 векторының Z осіне проекциясының орта мәнін анықтасақ

$$\overline{p_z} = \overline{p_0 \cos \theta} = p_0 \int_0^\pi \cos \theta f(\theta) d\theta = p_0 \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{A \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{A \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (56)$$

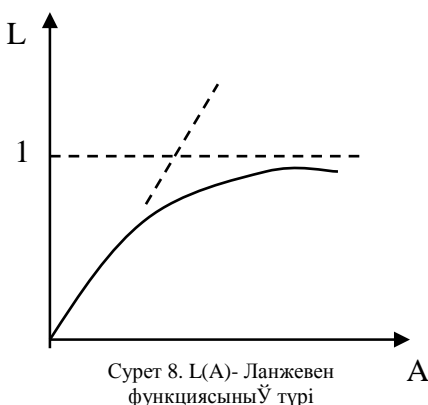
θ бұрышының орнына жаңа айнымалы $\xi = \cos \theta$, $d\xi = -\sin \theta d\theta$ енгізсек

$$\overline{P_z} = P_0 \frac{\int_{-1}^{-1} \xi e^{A\xi} d\xi}{\int_{-1}^{-1} e^{A\xi} d\xi} \quad (57)$$

Бөлшектің алымындағы және бөліміндегі анықталған интегралдарды есептеу нәтижесінде мынадай өрнекке келеміз:

$$\overline{P_z} = P_0 \frac{\xi \frac{e^{A\xi}}{A} \Big|_{-1}^{-1} - \frac{1}{A^2} e^{A\xi} \Big|_{-1}^{-1}}{\frac{1}{A} e^{A\xi} \Big|_{-1}^{-1}} = p_0 \left[\frac{e^A + e^{-A}}{e^A - e^{-A}} - \frac{1}{A} \right] = p_0 L(A) \quad (58)$$

Мұндағы $L(A)$ – Ланжевен функциясы, оның түрі 8-ші суретте көрсетілген.



Сурет 8. $L(A)$ - Ланжевен функциясының түрі

Сонымен дипольдық моменттің өрістің бағытына орташа проекциясы кез келген E өріс үшін оң шама болады. \vec{P} - полярлық вектор көлем бірлігіндегі барлық дипольдық моменттердің қосындысына тең. Егер көлем бірлігінде n_0 диполь, олардың өріс бағытына проекцияларының орта мәні \vec{P}_z болса, онда

$$\vec{P} = n_0 p_0 L(A) \quad (59)$$

Өріс кернеулігі E шексіздікке дейін ($A \rightarrow \infty$) артқанда Ланжевен функциясы өзінің шектік мәніне – бірге ұмтылады. Бұл мән диэлектриктердің полярлықтарының II- текті қанығуына, яғни барлық дипольдардың өріс бойымен бағытталуына сәйкес келеді. A параметрінің аз мәндерінде ($A \ll 1$) $L(A)$ функциясы A -ға сызықты түрде, $L(A) = A/3$ заңымен тәуелді болады. $A \ll 1$ шарты $E \ll \frac{kT}{P_0}$ шартымен бірдей және кернеулігі $E \ll 10^5 T \frac{6}{m}$ өрістер үшін мынадай қатынас орындалады

$$P = \frac{n_0 p_0 A}{3} = \frac{n_0 p_0^2 E}{3kT} = \alpha E \quad (60)$$

Мұнда T – абсолют температура.

$\alpha = \frac{P}{E}$ - полярлану коэффициентінің өрнегі

$$\alpha = \frac{n_0 p_0^2}{3kT} \quad (61)$$

Ол тәжірибелік деректерге жақсы сәйкес келеді. Сонымен статистика физика заңдары диэлектриктердің 2-текті полярлану коэффициентін дұрыс есептей алды.

Есептер мен жаттығулар

1. Энтальпияның күй интегралы арқылы сипатталған өрнегін анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } H = kT \left[\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln T} \right)_V \right]$$

2. Гиббстің термодинамикалық потенциалын күй интегралы арқылы сипаттаңдар.

$$\text{Жауабы: } \Phi = kT \left[\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln V} \right)_T - \ln z \right]$$

3. Энтропияны күй интегралы арқылы өрнектендер.

$$\text{Жауабы: } S = k \left[\ln z + T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \right]$$

4. Газ потенциалық энергиясы $U(\varphi) = -\alpha \cos \varphi$ (φ – молекула осі мен өріс бағыты арасындағы бұрыш) өріске орналасқан. Газ молекулаларының бағытталулары бойынша үлестіруі мен $\cos \varphi$ шамасының орта мәнін анықтаңдар.

Шешуі: U потенциалық өріс үшін Больцман үлестіруі:

$$d\omega(\varphi) = A e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} \sin \varphi d\varphi = A \sin \varphi e^{-\frac{\alpha \cos \varphi}{kT}} d\varphi$$

A – тұрақтысы нормалау шартымен анықталады.

$$\Phi = \frac{1}{\int_{-1}^{+1} e^{-\frac{\alpha \cos \varphi}{kT}} d(\cos \varphi)} = \frac{\alpha}{\left(e^{\frac{\alpha}{kT}} - e^{-\frac{\alpha}{kT}} \right)}$$

$\overline{\cos \varphi}$ бұрышының косинусының орта мәні

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{\alpha}{kT \left(e^{\frac{\alpha}{kT}} - e^{-\frac{\alpha}{kT}} \right)} \int_0^\pi \cos \varphi e^{-\frac{\alpha \cos \varphi}{kT}} \sin \varphi d\varphi = \frac{e^{\frac{\alpha}{kT}} + e^{-\frac{\alpha}{kT}}}{e^{\frac{\alpha}{kT}} - e^{-\frac{\alpha}{kT}}} - \frac{kT}{\alpha}$$

5. Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясын табыңдар.

Шешуі: анықтамасы бойынша

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{V^2}$$

Осы қатынасты интегралдасак

$$U = -\frac{\alpha}{V} + f(T)$$

Кез келген $f(T)$ – ны анықтау қиын емес, себебі $\alpha \rightarrow 0$ жағдайда біз идеал газдың ішкі энергиясын алуымыз керек.

$$f(T) = \frac{3}{2} RT$$

Сонда
$$U = -\frac{3}{2} RT - \frac{\alpha}{V}$$

6. Ван-дер-Ваальс газының энтропиясының өрнегін анықтаңдар.

Жауабы:
$$S = S_{uq} - \frac{N^2 \cdot k \cdot \alpha}{V}$$

8 тарау. Газдар мен қатты денелердің жылу сыйымдылықтары

1. Энергияның еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіруі жайындағы теорема.

Гиббстің канондық үлестіруін пайдаланып әрбір еркіндік дәрежесіне сәйкес келетін орташа кинетикалық энергияны есептеп шығаруға болады. Бұл барлық еркіндік дәрежелер үшін бірдей және $\frac{\kappa T}{2}$ – ге тең болады.

Алдымен осы теореманы идеал газдың k -шы еркіндік дәрежеге сәйкес келетін орташа энергиясы үшін дәлелдейік.

$$\overline{E_k} = \frac{\overline{P_k^2}}{2m} = \frac{\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} P_k^2 e^{-\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 \dots dp_N}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 \dots dp_N} \quad (1)$$

Интегралды P_k – мәнін басқа мәндерден тәуелсіз алсақ

$$\overline{E_k} = \frac{P_k^2}{2m} = \frac{\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} P_k^2 e^{-\frac{P_k^2}{2m\kappa T}} dp_k}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_k^2}{2m\kappa T}} dp_k} \quad (2)$$

ал p_k бойынша интегралдасақ, онда

$$\overline{E_k} = \frac{\kappa T}{2} \quad (3)$$

яғни, жүйенің кезкелген еркіндік дәрежесіне сәйкес келетін орташа кинетикалық энергия $\frac{\kappa T}{2}$ тең болады.

Сонда газ молекуласының орташа кинетикалық энергиясы

$$E_{opt} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \kappa T \quad (4)$$

Бұл теорема өте маңызды болғандықтан оның жалпы түрдегі дәлелденуін қарастырайық.

f – еркіндік дәрежесі бар кезкелген жүйенің Гамильтон функциясын Лагранж функциясы арқылы мынадай түрде жазалық

$$H(p, q) = E_{кин}(p) + U(q) = \sum_{k=1}^f \dot{q}_k p_k - L(p, q) = \sum_{k=1}^f \dot{q}_k p_k - (E_{кин} - U(q))$$

бұдан $2E_{кин} = \sum q_k p_k$ және Гамильтон теңдеуіне q_k – ның орнына $q = \frac{\partial H}{\partial p_k}$ алсақ, онда

$$2E_{кин} = \sum_{k=1}^f p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (6)$$

яғни

$$E_{кин} = \sum_{k=1}^f \frac{p_k}{2} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

$p_k \cdot \frac{\partial H}{\partial p_k}$ көбейтіндісінің орта мәнін канондық үлестіруді пайдаланып анықтаймыз

$$p_k \cdot \frac{\partial H}{\partial p_k} = \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} P_k \frac{\partial H}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dq_1 \dots dp_f = -\theta \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} P_k \frac{\partial}{\partial p_k} \left[e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \right] dq_1 \dots dp_f \quad (7)$$

Алдымен p_k бойынша интегралдауды бөліктеп жүргіземіз

$$\overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = -\theta \int \dots \int_{(f-1)} \left\{ p_k e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \right\} dq_1 \dots dp_{k-1} dp_{k+1} \dots dp_f$$

$P_k = \pm\infty$ шектерін қойғанымызда H – Гамильтон функциясы шексіздікке айналады, ал $e^{\frac{\psi-H}{\theta}}$ нольге ұмтылады, сонда

$$\overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = \theta \int \int \dots \int_f e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dq_1 \dots dp_f = \theta \quad (8)$$

сонымен бір еркіндік дәрежесіне сәйкес келетін орташа кинетикалық энергия

$$\overline{E_k} = \frac{p_k}{2} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{\theta}{2} = \frac{kT}{2} \quad (9)$$

Ал f еркіндік дәрежесі бар жүйенің толық кинетикалық энергиясы

$$U = f \frac{kT}{2} \quad (10)$$

§2. Газдардың жылу сымдылығының классикалық теориясы

Бір атомды молекулаларды бір бірімен әсерлеспейді және оның үш еркіндік дәрежесі бар деп есептесек, ішкі энергия

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

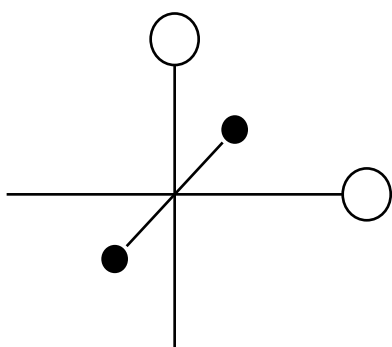
мұнда N молекулалардың саны. Бір моль газ үшін N Авагадро санына тең, сонда

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (11)$$

Жылу сымдылықты көлем тұрақты жағдайдағы ішкі энергия арқылы жазып

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Бір атомды идеал газдың жылу сиымдылығын анықтаймыз



$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (12)$$

Егер газ екі атомды болса, онда молекулалардың үш еркіндік дәрежесінен басқа екі айналмалы еркіндік дәрежесі пайда болады, яғни еркіндік дәрежелерінің жалпы саны – 5 (сурет 1).

Сонда ішкі энергия мен жылу сиымдылық

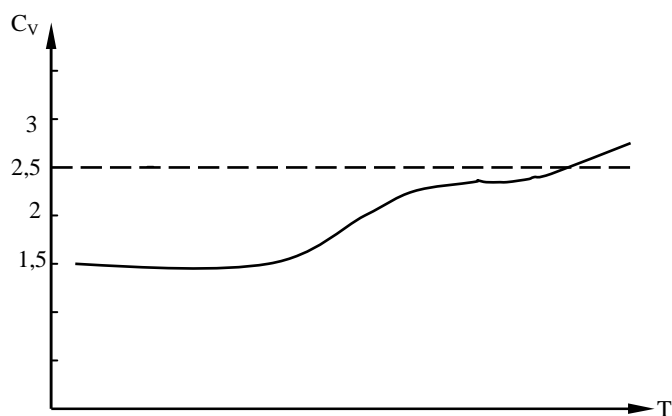
$$U = \frac{5}{2} RT, \quad C_v = \frac{5}{2} R \quad (13)$$

Сурет 1. Екі атомды молекуланың айналатын еркіндік дәрежелері

f – еркіндік дәрежесі бар газ молекулаларының жылу сиымдылығы

$$C_v = f \frac{R}{2} \quad (14)$$

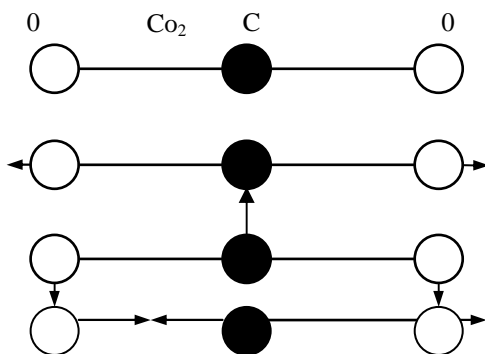
Енді осы алынған өрнектерді тәжірибелік деректермен салыстыралық. Бір атомды газдар (инертті газдар – гелий, неон, аргон, криптон, ксенон) және металл булары (сынап) үшін жылу сиымдылықтың тәжірибеден алынған мәндері $C_v = \frac{3}{2} R$ – теориялық өрнекпен есептелген мәндермен жақсы сәйкес келеді және температураға тәуелсіз болады. Ал екі атомды газдар үшін тәжірибелік деректер мен $C_v = \frac{5}{2} R$ мәндері арасында алшақтық байқалады.



Сурет 2. Екі атомды газдың жылу сиымдылығының температура бойыша өзгерісі

2-ші суреттен жылу сиымдылықтың мәнінің $2,5 R$ – ге тек белгілі бір температуралық аралықта сәйкес келетіндігін көреміз. Температураның төменгі мәндерінде жылу сиымдылық $\frac{5}{2}R$ ден кем, ал жоғары температурада одан үлкен.

Мұндай қайшылықтың себебі екі атомды газдарда энергияның еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіруі температураның кез келген мәндерінде орындала бермейді. Төменгі температураларда кейбір еркіндік дәрежелері «қатып» қалады, яғни үрдіске қатыспайды, ал жоғары температураларда керісінше қосымша, жаңа еркіндік дәрежелері: электрондық, тербелістік т.б. пайда бола бастайды.



Сурет 3. CO_2 молекуласының тәуелсіз тербелістері

Тәжірибе мен теорияның арасындағы алшақтық күрделі молекулалар үшін одан да үлкен.

Мысалы үш атомды газ – CO_2 – көмірқышқыл газдың молекулалары 3-ші суреттегідей орналасқан.

$$U = \left(\frac{3}{2} RT \right)_{инг} + (RT)_{айн} + (4RT)_{терб}$$

ал жылу сиымдылықтың есептелген мәні $C_v = 6.5 R$

Ал тәжірибелік дерек бұл мәнмен сәйкес келмейді. Бұл мысалдардан энергияның еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіруі теоремасының барлық жағдайда орындала бермейтіндігін көреміз. Сондықтан екі атомды және көп атомды газдардың жылу сиымдылығы статистикалық кванттық теорияда ғана дұрыс есептеледі.

§3. Қатты денелердің жылу сиымдылығы

Энергияның еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіруі теоремасын қатты денелерге де қолдануға болады. Қатты дене әр бірінің үш еркіндік дәрежесі бар, тербелмелі қозғалыста болатын N атомнан тұрсын. Қатты дененің барлық атомдарының еркіндік дәрежесі $3N$. Әр бір атом қарапайым тербелістердің қосындысы болатын күрделі тербелмелі қозғалыс жасайды. Әр бір еркіндік дәрежесіне бір қарапайым гармоникалық тербеліс сәйкес келеді деп қабылдайық. Сонда қатты дененің $3N$ гармоникалық осцилляторлар жүйесі деп қарастырып, $3N$ теңдеу жазамыз

$$Q_k + w_k^2 Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (15)$$

мұнда Q – қалыпты координаталар. Мұндай жүйенің Гамильтон функциясы

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{3N} P_k^2 + U_n(q) \quad (16)$$

Әр бір тербелістің еркіндік дәрежесіне сәйкес келетін энергия kT – деп, жылулық қозғалыстағы барлық атомдардың тербелмелі қозғалысының энергиясын анықтайық. Ол үшін kT – ны тербелмелі еркіндік дәрежелер саны $3N$ –ге көбейтеміз

$$U = 3NkT \quad (17)$$

Бұдан қатты дененің бір молінің жылу сиымдылығы

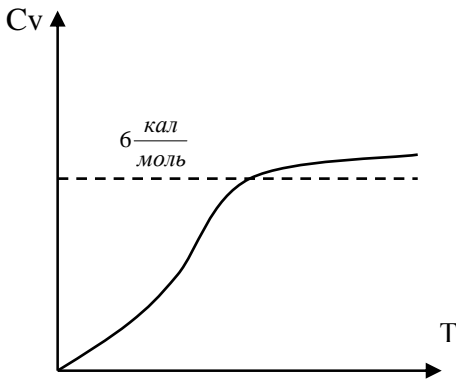
$$Cv = 3N_0k = 3R = 6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad (18)$$

Соңғы өрнек Дюлонг-Пти заңы деп аталады.

Бірақ графиктен Дюлонг – Пти заңының тәжірибелік деректерге қайшы келетіндігін көреміз.

Жоғары температурадағы жылу сиымдылықтың өсуі, классикалық теория тұрғысынан, температура артқан сайын тербеліс ангармоникалық болады, потенциялық энергия мынадай өрнектен сипатталады

$$U_{nom} = \frac{kq^2}{2} - \beta q^4 \quad (19)$$



Сурет 4. Қатты денелердің жылу сиымдылығы

Бұл жағдайда потенциялық энергия $\frac{kT}{2}$ ден көп, жылу сиымдылық артады.

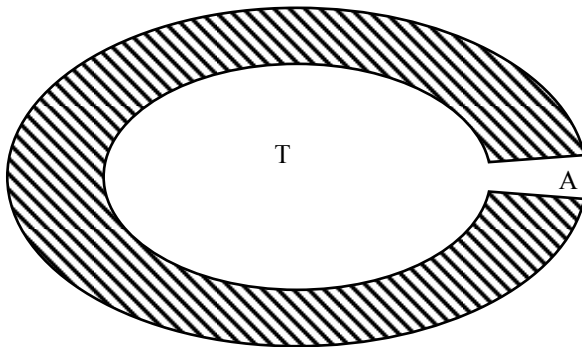
Төменгі температурада жылу сиымдылықтың азаюын классикалық теориядан түсіндіру мүмкін емес.

§4. Статистикалық физика әдістерін тепе-теңдік қалыптағы сәуле шығаруға қолдану.

Абсолют қара дене деп өзіне түскен барлық электромагнит энергияны түгел жұтып алатын денені айтады. Негізінде табиғатта мұндай денелер болмайды.

Бірақ абсолют қара дене моделін қарастыруға болады

Ол үшін кішкене саңылауы бар дене алынады. А саңылау арқылы түскен электромагнит сәулелер бірнеше рет шашырағаннан кейін кері шықпайды, жұтылады (сурет 5).



Сурет 5. Абсолют қара дене моделі

Егер осындай модельдің қабырғаларын белгілі бір тұрақты T температурада ұстаса, саңылаудың ішіндегі сәулелер тепе-тең қалыпта болады; жылулық сәулелерді саңылау

кабырғалары бөліп шығарады және кері жұтып алады. Саңылау ішінде бөлініп сыртқа саңылау арқылы шығатын сәулелерді зерттеу тепе-теңдік қалыптағы сәуле шығару заңдарын тағайындауға мүмкіндік береді. Тепе-теңдікте сәуле шығарудың негізгі параметрлерінің бірі энергияның жиілік спектрі бойынша үлестіруі, яғни сәуле шығарудың спектрлік тығыздығы $\varepsilon(\nu)$. ν және $\nu+d\nu$ аралығындағы сәуле шығару энергиясы

$$dE(\nu) = \varepsilon(\nu) d\nu \quad (20)$$

Сәуле шығарудың толық энергиясы

$$E = \int_0^{\infty} dE(\nu) = \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu \quad (21)$$

Тепе-теңдіктегі сәуле шығаруды қарастырғанда қуыстың іші жиіліктері әртүрлі тұрғын электромагнит толқындардан тұрады деп қарастырылады. Сонда негізгі мақсаттарымыздың бірі толқындық сандарының жиіліктер бойынша үлестіруін, яғни тұрғын толқындардың санын анықтау.

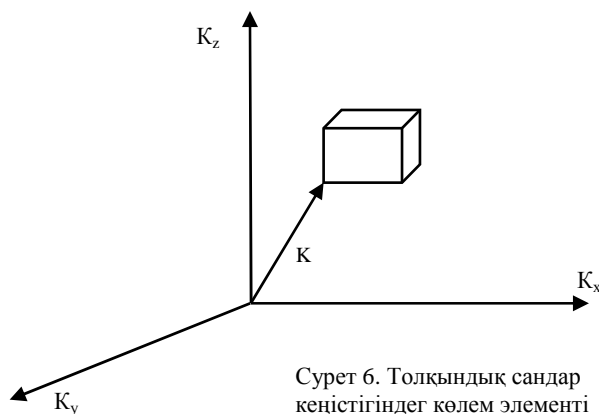
Тұрғын толқындар пайда болу үшін ℓ ұзындық кесіндісіндегі толқындық вектор k мына шартты қанағаттандыруы керек:

$$k_{\ell} = \frac{2\pi n c}{\ell} \quad (22)$$

c - толқынның жылдамдығы, n – кез келген бүтін сан.

Қыры ℓ кубтың ішінде тұрғын толқындар пайда болуы үшін мынадай қатынастар орындалуы керек:

$$K_{x_n} = \frac{2\pi n_x c}{\ell}, \quad K_{y_n} = \frac{2\pi n_y c}{\ell}, \quad K_z = \frac{2\pi n_z c}{\ell} \quad (23)$$



мұнда k_x, k_y, k_z - k -толқындық векторының x, y, z осьтеріне құраушысы (сурет 6). $\nu + d\nu$ интервалындағы тұрғын толқындарының саны

$$dn(\nu) = \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \quad (24)$$

Электромагниттік толқындар екі жазықтықта поляризациялануы мүмкіндігінен бұл сан екі еселенуі қажет.

$$dn(\nu) = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \quad (25)$$

Әрбір толқынның энергиясы $h\nu$ -ны (25) – ші толқындар санына көбейтсек $d\nu$ – жиілік интервалындағы сәуле шығару энергиясын аламыз

$$dE(\nu) = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \cdot kT \quad (26)$$

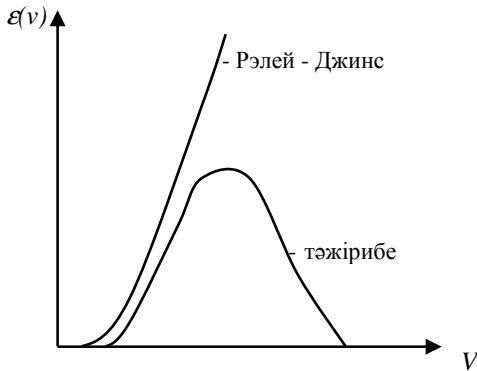
Сонда сәуле шығарудың спектрлік тығыздығы

$$\varepsilon(\nu) = \frac{dE(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (27)$$

Бұл өрнек Рэлей-Джинс өрнегі деп аталады.

Сәуле шығарудың толық энергиясын анықтау үшін (26)-шы өрнекті барлық жиіліктер бойынша интегралдау керек:

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi^3}{3c^3} kT \Big|_0^{\infty} \rightarrow \infty \quad (28)$$



Сурет 7. Рэлей Джинс өрнегімен тәжірибелік деректерді салыстыру

Интеграл жинақталмаған, толық энергия шексіз үлкен, бұлай болуы мүмкін емес. Яғни сәуле шығарудың спектрлік тығыздығы $\varepsilon(\nu)$ қате табылған. (7 сурет).

Үлкен толқын ұзындықтарында Рэлей-Джинс өрнегі мен тәжірибелік деректер арасында сәйкестік бар, ал қысқа толқындарда қайшы-лық өте үлкен.

(27)-ші классикалық өрнектің қысқа толқындарда тәжірибелік деректерге қайшы келуі «ультра күлгін апат» деп аталады.

§5. Классикалық электрондық газдың теориясы.

1905 жылы Друбе металдың электрондық моделін ұсынды, бұл үлгі бойынша өткізгіштік электрондары идеал электрон газ ретінде қарастырылады. Еркін электрондар кристалл тордың иондарымен соқтығысу нәтижесінде олармен энергия алмасады, жылулық, ретсіз қозғалыста болады.

Электрондардың жылулық қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы решеткадағы иондардың орташа кинетикалық энергиясына тең деп есептеледі, яғни

$$E_{opt} = \frac{3}{2} kT \quad (29)$$

Қалыңдығы 10^{-8} см қос электр қабаты шекарасын құрайтын потенциалдық барьер металда еркін электрондарды ұстап тұрады. Сондықтан металдағы еркін электрондарды потенциалдық шұқырда қозғалады деп қарастыруға болады.

Қозғалыстағы электрондар металдың ішінде

$$P = \frac{3}{2} \cdot \frac{E}{V} = \frac{2}{3} nE_{opt} \quad (30)$$

өрнегімен анықталатын қысым тудырады. Мұнда $n - 1 \text{ см}^3$ көлемдегі еркін электрондардың саны. Мыс үшін электрондық газдың қысымы шамамен 3000 атм.

Металдың жылу өткізгіштігі электрондық газдың жылу өткізгіштігімен анықталады және идеал газдағы сияқты жылуөткізгіштік коэффициенті

$$\alpha = \ell v_{opt} \frac{n\kappa}{2} \quad (31)$$

ℓ - электрондардың еркін жүру жолы, v_{opt} – электрондардың жылулық қозғалысының жылдамдығының орташа модулі, κ – Больцман тұрақтысы.

Электрондық газдың классикалық моделі металдың электр өткізгіштік коэффициентін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл жағдайда электр өрісінде тордың иондарымен соқтығысқаннан кейін электрон

$$\vec{a} = \frac{e\vec{E}}{m} \quad (32)$$

үдеумен қозғалады деп есептеледі

Кезекті соқтығыста электрон электр өрісінде алған кинетикалық энергияны түгелімен ионға береді де, бұрынғыдай үдеумен қозғалысын жалғастыра береді. Екі соқтығысудың арасындағы уақытта электронның бағытталған қозғалысының орташа жылдамдығы

$$\bar{u}_{opt} = \frac{\overline{v_0 + v\tau}}{2} = \frac{\overline{v_0 + v_0 + a\tau}}{2} = \frac{eE\tau}{2m} \quad (33)$$

мұнда ретсіз қозғалыс жылдамдығының орташа мәні $v_0 = 0$

Электрондардың бағытталған қозғалысы металда тығыздығы

$$j = ne u_{opt} = \frac{ne^2\tau}{2m} = \delta E \quad (34)$$

болатын электр тогын тудырады.

(34) – дифференциалдық түрде жазылған Ом заңы. Егер τ - уақыттың орнына еркін жүру жолын $\ell = v_{opt} \cdot \tau$ енгізсек, электрөткізгіштік коэффициенті

$$\bar{\sigma} = \frac{ne^2 \cdot \ell}{2m v_{opt}} \quad (35)$$

(31) – өрнекті пайдаланып жылу және электр өткізгіштік коэффициенттерінің қатынасын табуға болады

$$\bar{\sigma} = 3 \left(\frac{\kappa}{e} \right)^2 T \quad (36)$$

Соңғы өрнек тәжірибеден белгілі Видеман – Франц заңы.

Сонымен электрондық газдың классикалық моделі металдардың жылу және электрон өткізгіштіктерінің кейбір заңдарын тағайындайды. Бірақ классикалық статистика көптеген тәжірибелік деректерді Дюлонг-Пти заңы т.б., түсіндіре алмады. Кейін тағайындалған кванттық статистика металдардағы көптеген құбылыстарды түсіндірді.

Есептер мен жаттығулар

1. Энергиясы импульске пропорционал $E = cp$ /ультрарелятивті бөлшек/ еркін бөлшектерден тұратын газдың бір молінің жылу сиымдылығын табындар.

Шешуі: Бұл жағдайдағы күй интегралы

$$z = \int_0^{\infty} e^{-\frac{cp}{kT}} 4\pi p^2 dp = 4\pi \cdot 2 \frac{(kT)^3}{c^3}$$

Бұдан жылу сиымдылық

$$C_v = 3K$$

2. Мыстағы грамм-атомының көлемі $7,1 \text{ см}^3$, электрондарының орташа жылулық жылдамдығы 10^7 см/с электрондық газдың қысымын анықтаңдар.

Жауабы: $Pe=3000 \text{ атм.}$

3. Потенциалдық энергиясы $U = ax^2 - bx^4$ өрнегімен анықталатын, атомдары ангармо-никалық тербелістегі қатты дененің жылу сиымдылығын табындар.

$$\text{Жауабы: } C_v \approx 3R \left[1 + \frac{3b}{2a^2} RT \right]$$

4. Вириал теоремасына сүйеніп потенциалдық энергиясы $U = ax^4$ осциллятордың орташа энергиясын есептендер.

Шешуі: осциллятордың энергиясы

$$\overline{H} = \frac{\overline{p^2}}{2m} + \overline{ax^4} = U$$

Вириал теоремасы бойынша

$$2E = x \frac{\partial H}{\partial x} = 4\overline{ax^4} = kT$$

бұдан

$$\overline{ax^4} = \frac{kT}{4}$$

Сонда

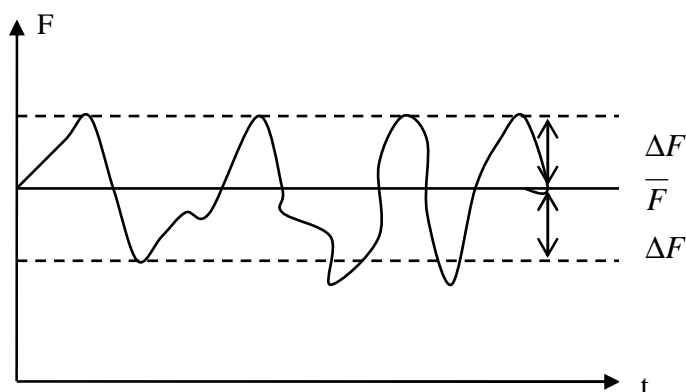
$$U = \frac{3}{4} kT$$

9 тарау. Флуктуация және броундық қозғалыс

§1. Флуктуацияны есептеу әдістері. Флуктуацияның анықтамасы

Егер жүйе тепе-теңдік күйде болса, онда кез келген физикалық шама $F(x)$ тұрақты болмайды, ол өзінің орта шамасының төңірегінде үзіліссіз өзгеріп тұрады. Макроскопиялық қозғалыстардың салдарынын кезкелген нақты жүйелердің бөліктерінде, уақыт аралықтарында макроскопия аралық- метрлер өздігінен өзгеріп жатады.

Жүйенің физикалық шамаларының өздерінің орта мәндерінің төңірегінде кездейсоқ түрде үзіліссіз өзгеруін флуктуация деп атайды (сурет 1).



Сурет 1. $F(x)$ физикалық шамасының уақыт бойынша флуктуациясы

Флуктуация тек статистикалық теорияда қарастырылады, термодинамикада мұндай ұғым жоқ. Флуктуация көптеген физикалық құбылыстарды: жарықтың шашырауы, электр тізбектеріндегі ток өзгерістері сияқты құбылыстарды түсіндіре алды.

Флуктуацияның абсолют шамасының ықтималдығын анықтау флуктуациялар теориясының негізгі мақсаты болып табылады.

Флуктуацияның математикалық анықтамасын берейік. Ол үшін орта шаманы енгізгендегі белгілеулерді еске түсірейік:

$F(x)$ - физикалық шаманың лездік м.,ні

\bar{F} - орта мән

$(F - \bar{F})$ - орта мәннен ауытқу,

$(F - \bar{F})^2$ - орта мәннен ауытқудың квадраты

$\overline{(F - \bar{F})^2}$ - ауытқудың орташа квадраты, немесе дисперсия

$\sqrt{\overline{(F - \bar{F})^2}}$ - орташа квадраттық ауытқу

Физикалық шамалардың флуктуациясын бағалау үшін орташа квадраттық ауытқу пайдаланылады.

Орташа квадраттық ауытқу арқылы есептелген флуктуация

$$\Delta = \pm \sqrt{\overline{(F - \bar{F})^2}} \quad (1)$$

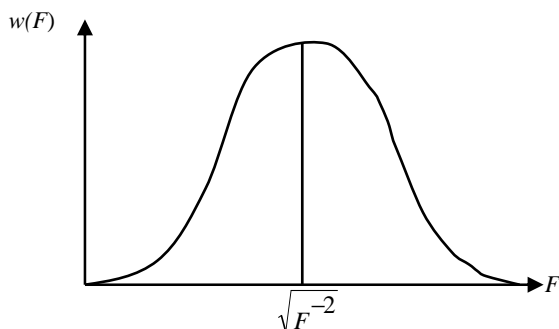
Кейде флуктуацияның абсолют мәнінен басқа салыстырмалы флуктуация ұғымы да қолданылады

$$\delta = \sqrt{\frac{\overline{(F - \bar{F})^2}}{\bar{F}^2}} \quad (2)$$

Көп жағдайда кездейсоқ шама \bar{F} орта мәнінің төңірегінде қалыпты (Гаусс) үлестіруі бойынша орналасады

$$\omega(F - \bar{F}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(F - \bar{F})^2}}} e^{-\frac{(F - \bar{F})^2}{2\overline{(F - \bar{F})^2}}} \quad (3)$$

Бұл заң орта мәннен үлкен ауытқудың өте сирек кездесетіндігін көрсетеді. Сондықтан орташа квадраттық ауытқу флукуацияның масштабы жайында мол мағлұмат береді деп есептеледі. (3)-ші үлестіру $(F - \bar{F})^2$ шамасы неғұрлым аз болса, қисық соғұрлым жіңішке болады (сурет 2.).



Сурет 2. Кездейсоқ шаманың орта мәннің төңірегінде қалыпты

Сонымен флукуацияны бағалау үшін физикалық шаманың орташа квадраттық ауытқуын білу қажет қажет:

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \bar{F}^2 - 2\bar{F}\bar{F} + \bar{F}^2 - \bar{F}^2 \quad (4)$$

мұнда \bar{F}^2 - орташа квадрат, \bar{F}^2 - орта мәннің квадраты

Орташа квадратты, яғни кез келген физикалық шаманың флукуациясын Гиббстің канондық үлестіруі арқылы сипаттауға болады

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (F - \bar{F})^2 w(x) (dx)^{6N} \quad (5)$$

Дербес жағдайда, физикалық шама жүйенің $F(p_1)$ импульсіне тәуелді болса, флукуация

$$\overline{(F(p_1) - \bar{F})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (F(p_1) - \bar{F})^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi m kT}} e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} dp_1 \quad (6)$$

мұнда \bar{F} - не тәжірибеден белгілі, немесе

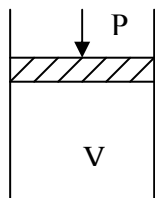
$$\bar{F} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m kT}} \int_{-\infty}^{\infty} F(p_1) e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} dp_1 \quad (7)$$

өрнегінен есептеледі.

§2. Негізгі термодинамикалық шамалардың флукуациясы. Корреляция.

(5) теңдеуді тікелей есептеу мүмкін болмаған жағдайда термодинамикалық шамалардың дисперсиясын есептеудің басқа жолдары қарастырылады.

Термодинамикалық шаманың $(F - \bar{F})^2$ дисперсиясын орта шама \bar{F} -тің функциясы ретінде сипаттайық.



Ол үшін мынадай мысал қарастырайық: N молекуладан тұратын газ V көлемі бар поршенде сыртқы p қысымда болсын, сонда газдың $H(x, p)$ Гамильтон функциясы

Сурет 3. V көлемдегі газ поршенге түсірілген P қысым.

$$H(p, x) = H(x) + pV(x) \quad (8)$$

Канондық үлестірудің қасиеттерін пайдаланайық:

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} - \frac{\overline{\partial V(x)}}{\partial p} = -\frac{1}{\kappa T} (V - \bar{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\overline{\partial H}}{\partial p} \right)$$

мұндағы H – тың орнына (8)- қойып, $\frac{\partial V(x)}{\partial p} = 0$ екендігін ескерсек

$$\overline{(V - \bar{V})^2} = -\kappa T \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \quad (9)$$

Мұнда $\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}$ тәжірибеден белгілі, V -жүйенің макроскопиялық көлемі:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{\kappa N T}{p^2} \quad (10)$$

сонда меншікті көлемнің дисперсиясы

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{(V - \bar{V})^2} = \frac{\kappa^2 T^2 N}{p^2} = \frac{V^2}{N} \quad (11)$$

Көлемнің салыстырмалы функциясы

$$\sqrt{\frac{\overline{(V - \bar{V})^2}}{V^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

яғни, бөлшек сандарынан алынған түбірге кері пропорционал. $\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}$ туындысын және көлемнің дисперсиясын Φ термодинамикалық потенциал арқылы мына өрнектерді пайдаланып жазамыз:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right)_T \quad (12)$$

$$\overline{(V - \bar{V})^2} = -\kappa T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right)_T \quad (13)$$

$P = -\frac{\partial \psi}{\partial V}$ - ны пайдаланып (9) – шы теңдеуді былай жазамыз:

$$\overline{(V - \bar{V})^2} = \kappa T \frac{\partial \bar{V}}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_T} = \frac{\kappa T}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \right)_T} \quad (14)$$

(9)- шы және (12)- ші теңдіктерді кезкелген сыртқы a параметрмен оған сәйкес келетін q жалпылама координата жағдайына жалпылауға болады

$$\overline{(q - \bar{q})^2} = -\kappa T \frac{\partial \bar{q}}{\partial a} \quad \text{және} \quad \frac{\partial \bar{q}}{\partial a} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial a^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 P}{\partial a^2}} \quad (15)$$

(15)- ші қатынас бойынша кезкелген $q(x)$ шаманың флуктуациясын термодинамикалық потенциал немесе еркін энергия арқылы сипаттауға болатын, тәжірибеден анықталатын $\frac{\partial \bar{q}}{\partial a}$ туындысы негізінде есептеуге болады.

Флуктуацияны бағалайтын екінші мүмкіндік бар, ол бойынша жүйенің тепе-теңдік қалыптан кезкелген ауытқуы оның энергиясының, энтропиясының, басқа да параметрлерінің өзгеруіне байланысты.

Канондық үлестіру жағдайында жүйенің белгілі бір P_1 күйде болу ықтималдығы

$$W(P_1) = \frac{Z_1}{Z}$$

мұнда Z_1 берілген топтың күй интегралы, Z -жүйенің барлық күйлерінің интегралы.

Жүйенің барлық күйлерінің еркін энергиясы ψ мен P_1 күйдегі еркін энергия ψ_1 шамаларын енгізсек

$$\Delta \psi = \psi_1 - \psi = -\kappa T (\ln Z_1 - \ln Z) = -\kappa T \ln \frac{Z_1}{Z}$$

сонда изотермдік жүйенің P_1 күйде болуының ықтималдығы

$$W_1 = e^{-\frac{\Delta \psi}{\kappa T}} \quad (16)$$

Кез келген жүйеде бір уақытта көптеген физикалық шамалар флуктуацияға ұшырайтын жағдайлар да жиі кездеседі. Бұл жағдайда олардың кез келген екеуі үшін орташа квадраттық ауытқудан басқа мынадай шаманы есептеуге болады:

$$\overline{(q_i - \bar{q}_i)(q_k - \bar{q}_k)} = \overline{\Delta q_i \Delta q_k}$$

Бұл шама корреляция деп аталады және кез келген екі кездейсоқ шамалар q_1 мен q_2 -нің арасындағы байланысты сипаттайды.

Екі кездейсоқ шамалар q_1 және q_2 тәуелсіз болса, олардың корреляциясы нольге тең болады.

§3. Өртүрлі өлшеуіш құралдардың сезгіштігі

Кез келген физикалық немесе механикалық шаманың мәні флуктуация құбылыстары салдарынан орта мәннің төңірегінде үзіліссіз өзгеріп тұрады және осы өзгерістер кез келген өлшеуіш құралының дәлдігін анықтайды. Шындығында, егер физикалық шаманың мәні құралдағы флуктуациядан кем болса бір өлшеудің нәтижесінде осы шаманың мәнін анықтау мүмкін емес. Бірнеше мысалдарды қарастырайық.

1. Температураны газ термометрімен өлшеу үшін газ көлемінің тұрақты қысымда өзгеруін пайдаланады. Сондықтан газ термометрінің өлшеу дәлдігі газ көлемінің флуктуациясымен

анықталады. Термометрдегі газ Клапейрон–Менделеев теңдеуін қанағаттандыратындықтан көлемнің ΔV өзгерісіне байланысты температураның өзгеруі:

$$\Delta T = \frac{P}{\kappa N} \Delta V \tag{17}$$

мұндағы ΔV - ның орнына меншікті көлемнің дисперсиясының мәнін, (11)-ші өрнекті қойсақ

$$\Delta T = \frac{P}{\kappa N} \sqrt{\frac{V^2}{N}} = \frac{T}{\sqrt{N}} \tag{18}$$

Егер $N \sim 10^{20}$ екендігін ескерсек көлемнің флуктуациясына байланысты газ термометрімен температураны өлшегендегі кететін қателіктің өте аз болатынын көреміз

$$\frac{\Delta T}{T} \approx 10^{-10}$$

2. Көптеген жағдайда физикалық шаманы өлшеу үшін прибордың көрсеткішінің ауытқуын немесе кварц жіптің бұрылуын пайдаланады. Бұл жағдайда жіптің немесе көрсеткіш тілдің флуктуациясы прибордың сезімталдығын арттыруға кедергі болады.

Көрсеткіш тілдің кездейсоқ ауытқуына орташа жылудың энергиясы $\frac{\kappa T}{2}$ болатын бір ғана айналамалы еркіндік дәрежесі сәйкес келеді деп есептейік. Кварц жіп немесе көрсеткіш тіл тепе-теңдік қалыптың төңірегінде аз тербелісте болады және кинетикалық энергияның орта мәні орташа потенциалдық энергияға тең, яғни

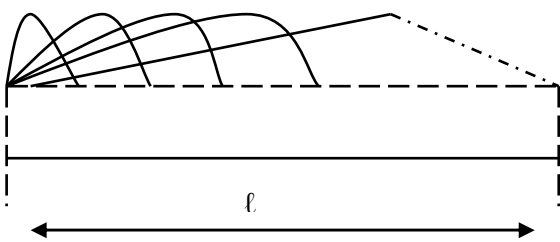
$$\overline{E_{nom}} = \frac{\alpha \overline{\varphi^2}}{2} = \frac{\kappa T}{2} \tag{19}$$

мұндағы $\overline{\varphi^2}$ - тепе-теңдік қалыптан ауытқудың орташа квадраттық бұрышы, α - серпімділік коэффициенті. Бұдан

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\kappa T}{\alpha} \tag{20}$$

Демек өлшеуіш құрал неғұрлым сезімтал болған сайын оның көрсетуінің флуктуациясы да жоғары болады. Егер көрсеткіш тілдің массасы үлкен болса онда оның көрсетуіне флуктуацияның әсері болмайды, бірақ құралдың сезімталдығы төмен болады. Сонымен, өлшеу дәлдігі флуктуацияға тәуелді шама.

Кварц жіптің $\overline{\varphi^2}$ орташа квадраттық ауытқу бұрышын өлшеу арқылы κ – Больцман тұрақтысының мәнін есептеп шығаруға болады.



Сурет-4. Ұзындығы l өткізгіштегі тұрғын толқындар.

3. Электр тізбектерінде зарядтардың үлестірілуінің флуктуациясына байланысты жылулық токтар пайда болады. Бірақ зарядтар тығыздығының кез келген өзгерісі электр өрісінің әсері нәтижесінде өткізгіш ішіне толқындар түрінде беріледі. Бұл жағдайда орнықты флуктуация құбылыстары болуы үшін өткізгіш ішінде толқындар тууы қажет. ұзындығы l өткізгіште жиіліктері ν және $\nu+d\nu$ арасында жататын полярланған тұрғын толқындардың саны (сурет 4).

$$dn(v) = \frac{2\ell dv}{C} \cdot 2 \quad (21)$$

Әрбір тұрғын толқынға гармоникалық осциллятордың энергиясына тең, kT энергия сәйкес келеді деп есептейік. Сонда ұзындығы ℓ -ге тең шынжырдың бойындағы тұрғын толқындардың энергиясы

$$dE(v) = \varphi \cdot \frac{\ell}{C} dv \cdot kT \quad (22)$$

Жиілігі v және $v+dv$ аралығында жататын, шынжырдың бір түйініне сәйкес келетін мұндай флуктуацияның қуаты

$$dW = \frac{dE(v)}{\frac{\ell}{c}} = 4kTdv \quad (23)$$

Флуктуациялық токтар зарядтардың өткізгіш ішіндегі жылулық қозғалысының салдарынан туатын болғандықтан олардың барлық энергиясы кедергілерге жылу түрінде беріледі. Кедергісі R өткізгіштің ұзындық бірлігіндегі қуаттың шығыны Джоуль-Ленц заңы бойынша:

$$\frac{dW(v)}{dv} = \frac{\overline{\varepsilon^2(v)}}{R} \quad (24)$$

мұндағы $\overline{\varepsilon^2(v)}$ жиілігі v толқындардың флуктуациясының орташа квадраттық электр қозғауыш күші (э.к.к).

Сонымен бір кедергінің флуктуация тоғы ретінде шығаратын қуаты басқа кедергілермен жұтылып алынады. Жылулық тепе-теңдікте тізбектің кедергілері бірдей бөліктерінде жұтылатын қуат кедергілердің табиғатына тәуелді болмайды, себебі керісінше жағдайда бір кедергі басқа екінші кедергінің есебінен қызуы керек, ал бұл термодинамикалық екінші бастамасына қайшы келеді.

Флуктуацияның э.к.к үшін (23)-ші және (24)-ші теңдіктерді салыстыру нәтижесінде Найквист өрнегін аламыз:

$$\overline{E^2(v)} = 4kTR(v) \quad (25)$$

Бұл өрнек флуктуациялық э.к.к –нің квадратының температура мен өткізгіштің кедергісіне пропорционал екендігін көрсетеді.

Флуктуациялық токтар да, «бөлшектік эффект» деп аталатын катодтан ұшып шығатын электрондар санының флуктуациясы да қазіргі электрондық құрылғылардың сезгіштігін төмендетеді.

§4. Жарықтың молекулалық шашырауы

$$g = \frac{M}{V} \quad \text{және} \quad \Delta g = -\frac{M}{V^2} \Delta V$$

өрнектерін пайдаланып флуктуация тығыздығын (11) - ші өрнекпен сипатталатын меншікті көлемнің флуктуациясы арқылы мынадай түрде жазуға болады

$$\overline{(\Delta g)^2} = \frac{M^2}{V^2} \overline{(\Delta V)^2} = -\frac{\overline{g^2}}{V^2} \kappa T \frac{\partial V}{\partial g} \quad (26)$$

Тығыздықтың салыстырмалы флуктуациясы T – абсолют температура мен $\frac{\partial \overline{V}}{\partial g}$ - туындысына пропорционал

$$\frac{\overline{(\Delta g)^2}}{g^2} = \frac{\kappa T}{V^2} \cdot \frac{\partial \overline{V}}{\partial g} \quad (27)$$

Ортаның тығыздығының флуктуациясы мен диэлектрлік өтімділіктің флуктуациясының арасындағы байланыс

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial g} \Delta g \quad (28)$$

өрнегі түрінде беріледі

Егер жарық толқыны мөлдір диэлектрик арқылы өтетін болса диэлектрлік өтімділіктің флуктуациясы салдарынан жарықтың шашырауы пайда болады. ϵ -ның флуктуациясының жарықтың шашырауына әсерін есептеу үшін диэлектрлік өтімділіктің өзгерісі ΔE мен поляризация векторының өзгерісі $\Delta \vec{P}$ аралығындағы байланысты пайдаланамыз

$$\Delta \vec{P} = \frac{\Delta \epsilon}{4\pi} \vec{E} \quad (29)$$

Жарық толқындарында өріс \vec{E} әрбір нүктеде гармоникалық заңдылық бойынша өзгереді

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$$

Демек $\Delta \vec{P}$ қосымша поляризация векторының уақыт бойынша өзгеруі де гармоникалық заңдылықпен өрнектеледі

$$\Delta \vec{p} = \frac{\Delta \epsilon}{4\pi} \vec{E}_0 \cos \omega t = \Delta P_0 \cos \omega t \quad (30)$$

мұндағы $\Delta P_0 = \frac{\Delta \epsilon E_0}{4\pi}$

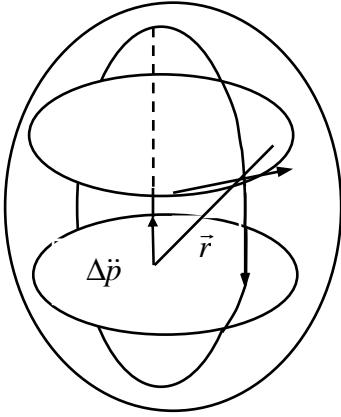
Ал, ΔP - айнымалы векторын осы ω жиілікте электромагниттік толқындар бөліп шығаратын тербелістегі диполь ретінде, диэлектрикті осындай диполдардың жиыны ретінде қарастыруға болады.

Мұндай диполдардың саны мен олардың ΔP_0 -диполдық моменттерінің шамасы тығыздық флуктуациясының саны мен мөлшеріне тәуелді. Орта арқылы өтетін жарықтың бөлігі тербелістегі диполдарда жан-жаққа шашырайды.

Бір диполда шашырайтын жарықтың қарқындылығын бағалау үшін толқындық зонадағы диполдық сәуле шығарудың өрнектерін және Пойнтинг векторын пайдаланамыз (сурет 5).

$$\vec{S} = \frac{1}{4\pi c^3} \cdot \frac{(\Delta \vec{p})^2 \sin^2 \theta}{r^2} \quad (31)$$

Негізінен энергия жарықтың таралуына перпендикуляр бағытта шашырайды. Сәулелер шығарудың лездік қарқындылығы үшін



Сурет 5. Вибратордың сәуле шығару өрісі

$$J = \frac{2(\Delta \ddot{p})^2}{3c^3}$$

бұдан шашыраған жарықтың қарқындылығының период бойынша есептелген орта м.,ні

$$\bar{J} = \frac{c}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 (\Delta p_0)^2 = \frac{c}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{(\Delta \mathcal{E})^2 E_0^2}{(4\pi)^2} \quad (32)$$

яғни, $(\Delta p_0)^2$ –дипольдық моменттің, немесе $(\Delta \mathcal{E})^2$ -тың амплитудасының квадратына тура пропорционал, толқын ұзындығының төртінші дәрежесіне $(\lambda)^4$ кері пропорционал. $1/\lambda^4$ – тәуелділігі Рэлей тағайындаған жарықтың шашырау заңын

сипаттайды.

Жарықтың Жер атмосферасының тығыздығының флуктуациясында шашырауы аспанның көк түсті болатындығын түсіндіреді.

Флуктуацияның орташа квадраттарын енгізіп, (26), (28) және (32)–ші өрнектерді пайдалансақ

$$\bar{J} = \frac{\pi^2 c E_0^2}{3\lambda^4} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial g} \right)^2 (\Delta g)^2 = -\frac{\pi^2 c E_0^2}{3\lambda^4} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial g} \right)^2 \frac{\kappa T g^2}{V^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial g} \quad (32')$$

(32') - өрнегі жарықтың тығыздықтың флуктуацияларында шашырауының негізгі тәуелділіктерін көрсетеді. Бұл өрнектен заттың дағдарыс нүктелерінде, яғни $\frac{\partial g}{\partial v} \approx 0$ болғанда,

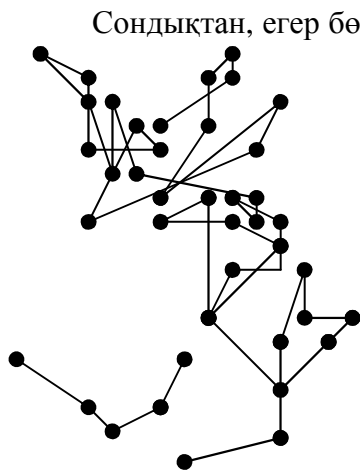
тығыздық флуктуацияларының өте үлкен болатындығын және оған жарықтың мол шашырауы сәйкес келуі қажеттігі шығады. Бұл құбылыс шындығында да орын алады, ол дағдарыстық опалесценция деп аталады.

Дағдарыстық опалесценцияда жарық заттан жан-жаққа шашырап, өте төмен өтеді. Дағдарыс нүктесінде зат түрі опал минералына ұқсайтын көмескі ақшыл түске боялады, сондықтан құбылыс опалесценция деп аталады.

§5. Броундық қозғалыс

Броундық қозғалыс деп сұйықтар мен газдардағы микробөлшектердің хаостық қозғалысын айтамыз. Бұл құбылысты алғаш рет 1827 жылы ботаник Броун бақылаған, ал 20-шы ғасырдың басында Эйнштейн және Смолуховский хаостық қозғалыстың тууы микробөлшектердің газ немесе сұйық молекулаларымен соқтығысуы әсерінен олардың саны мен соқтығысу күйінің флуктуациясының салдары екендігін түсіндіреді.

Молекулалардың микробөлшекпен соқтығысу саны әртүрлі бағытта бірдей болмайтындығынан броундық қозғалыс туады. Соқтығысулар саны Δn -нің флуктуациясы статистикалық заңдылықтар бойынша $1/\sqrt{n}$ -ге пропорционал.



Сурет 6. Броундық қозғалыс

Сондықтан, егер бөлшек үлкен болса онымен бір уақытта соқтығысатын n -молекулалар саны да үлкен болады, онда Δn флуктуация аз, үлкен молекула орнынан қозғалмай қалады. Ал бөлшектің өлшемі микроскопиялық болса n соқтығысулар саны онша көп болмайды, Δn флуктуация үлкен болады.

Флуктуация салдарынан броундық бөлшектер қайтымсыз орын ауыстыра бастайды. Броундық қозғалыс микробөлшектердің молекулалармен ретсіз соқтығысулардың нәтижесінде болатындықтан әрбір бөлшектің траекториясын тағайындау мүмкін емес.

Дегенмен статистикалық әдістемелер бөлшектердің бастапқы орнынан орташа квадраттық ауытқуын уақыттың функциясы ретінде бағалауға мүмкіндік береді. Тұтқырлық коэффициенті η ортадағы броундық бөлшектің қозғалу заңын анықтайық.

Броундық бөлшектің қозғалыс теңдеуі

$$M\ddot{\vec{r}} = \vec{R}(t) - 6\pi\eta a\dot{\vec{r}} \quad (33)$$

мұндағы M -бөлшектің массасы, \vec{r} - оның радиус - векторы, $6\pi\eta a$ шамасы жылдамдығы $\dot{\vec{r}}$, радиусы a бөлшекке әсер ететін тұтқыр күш. Ал $\vec{R}(t)$ - бөлшекпен соқтығысатын молекулалардың орташа әсер күші. (33) -ті \vec{r} векторына скаляр көбейтсек

$$M(\ddot{\vec{r}} \vec{r}) = \vec{r} \vec{R}(t) - 6\pi\eta a(\dot{\vec{r}} \vec{r}) \quad (34)$$

мынадай көмекші қатынастарды пайдалансақ:

$$(\ddot{\vec{r}} \vec{r}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{d}{dt}(\dot{\vec{r}}^2), \quad (\dot{\vec{r}} \vec{r}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{d}{dt}(\vec{r}^2) - \vec{r}^2$$

(34)-ті мынадай түрде жаза аламыз

$$M \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) + 6\pi\eta a \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) = M\dot{\vec{r}}^2 + \vec{r} \vec{R}(t)$$

соңғы теңдеуді уақыт бойынша бір рет интегралдап әрбір мүшесін t -ға бөлсек

$$\frac{M}{t} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) + \frac{6\pi}{t} \eta a \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) = \frac{1}{t} \int_0^t M\dot{\vec{r}}^2 dt + \frac{1}{t} \int_0^t \vec{r} \vec{R}(t) dt \quad (35)$$

Теңдіктің оң жағындағы өрнектің мәнін анықтайық. Бірінші мүше 0 ден t уақыт аралығындағы екі еселенген кинетикалық энергия. Ортаның молекулалары мен броундық бөлшектер соқтығысулар нәтижесінде ұдайы энергия алмасып жататындықтан бөлшектің бір еркіндік дәрежесіне сәйкес келетін орташа энергия $\frac{kT}{2}$. Броундық қозғалысты микроскоп астында бақылағанда негізінен бөлшектердің жазықтықтағы қозғалыстарын, яғни екі өлшемді қозғалысты көрінетіндігімізден, кинетикалық энергия kT - ге тең болады:

$$\frac{1}{t} \int_0^t M\dot{\vec{r}}^2 dt = 2kT$$

Екінші мүше осы уақыт аралығындағы $\vec{r}(t)\vec{R}(t)$ көбейтіндісінің орта мәні. Бөлшек қозғалысының ретсіздігінен және бөлшекке әсер ететін күштердің нольге теңдігінен $\frac{1}{t} \int_0^t \vec{r}(t)\vec{R}(t)dt = 0$

Сондықтан (35) – ші теңдеуді мынадай түрде жаза аламыз:

$$\frac{M}{t} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{r^2}{2} \right) + \frac{6\pi a \eta}{t} \left(\frac{r^2}{2} \right) = 2\kappa T \quad (36)$$

$z=r^2$ – айнымалысын енгізсек, біртекті емес сызықтық теңдеу аламыз:

$$M\dot{z} + 6\pi a \eta z = 4\kappa T t \quad (37)$$

Бұл теңдеудің шешуі біртекті теңдеудің жалпы шешуі мен біртекті емес теңдеудің жеке шешуінің қосындысына тең болады.

Бір текті теңдеудің шешуі

$$Z_{б.т.} = C e^{-\frac{6\pi a \eta t}{M}} \quad (38)$$

және ол үлкен уақыт аралықтары үшін нольге тең болады. Ал, біртекті емес теңдеудің шешуін мынадай түрде іздестіреміз:

бұны $Z_{д.м.е} = A \cdot t$, (37) –ге қойып A -ның мәнін анықтаймыз

$$A = \frac{4\kappa T t}{6\pi a \eta t + M}$$

Соңғы өрнектің бөліміндегі M - массаны ескермесек, үлкен уақыт аралықтары үшін ($t \rightarrow \infty$)

$$Z_{д.т.д} = \frac{4\kappa T}{6\pi a \eta} t = \frac{2\kappa T t}{3\pi a \eta} \quad (39)$$

Сонымен броундық бөлшектің үлкен уақыт аралықтарындағы қозғалысы теңдеуінің шешуі, r^2 шамасын $\overline{r^2}$ жазықтығында орташа квадраттың ығысуына тең деп қабылдасақ

$$\overline{r^2} = r^2 = 2 \frac{\kappa T}{3\pi a \eta} t \quad (40)$$

(40)-шы – өрнек Эйнштейн – Смолуховский өрнегі деп аталады. Ол броундық бөлшектің $\sqrt{\overline{r^2}}$ орташа квадраттық ығысуының ортаның температурасы мен тұтқырлығына, бөлшектің мөлшеріне тәуелді және бақылау уақытынан алынған квадрат түбірге пропорционал екендігін көрсетеді.

Егер $\frac{\kappa T}{3\pi \eta a}$ шамасын D – диффузия коэффициент деп атасақ, онда

$$\overline{r^2} = 2Dt \quad (41)$$

Жекеленген броундық бөлшектің жазықтықта бастапқы орнынан ығысуы кездейсоқ шама болып табылады және ол орташа квадраттық ауытқудың төңірегінде Гаусс заңы бойынша үлестіріледі. Бөлшектің t уақыт ішінде бастапқы орнынан x шамасына ығысуының ықтималдығы

$$dW(x) = A e^{-\frac{x^2}{2r^2}} dx$$

осы сияқты

$$dW(y) = A e^{-\frac{y^2}{2r^2}} dy$$

Ал жазықтықта r шамасына ығысу ықтималдығы

$$dW(r) = A^2 e^{-\frac{x^2}{2r^2}} dx e^{-\frac{y^2}{2r^2}} dy = 2\pi A^2 e^{-\frac{r^2}{2r^2}} r dr \quad (42)$$

Соңғы өрнек тәжірибелік деректермен жақсы үйлеседі.

§6. Полимерлер статистикасы

Басқа заттарға қарағанда арнайы ерекшеліктері бар болғандықтан полимерлер бөлек топ ретінде қарастырылады. Оларға жануарлар мен өсімдіктер құрамдары: мақта, жүн, жібек, каучук т.б жасанды талшықтар мен пластикалар массалар жатады.

Молекулалық тұрғыдан полимерлер ұзын сызықты және тармақталған молекулалардан тұрады. Полимерлердің айырықша қасиеттерінің болуы молекулаларының тізбектік байланыста болуында.

Тізбектелген молекулалардың құрылысының әртүрлі болуын молекулалардың ұзындығы мен тізбектердің ара қашықтығымен байланыстыруға болады.

Алдымен полимер молекулаларының ұзындық бойынша үлестірілуін қарастырайық. Егер тізбектің бір шетіндегі молекулаларды бекітілген деп ептесек, қалған бөліктер мен ұзындықтардың орналасуын кездейсоқ деп қарастыруға болады. Олар статистикалық заңдылықтарға бағынады.

Полимердің әртүрлі бөліктерінің орналасуы флуктуациялық заңдылықтарға бағынады деп алып молекулалар ұзындығы проекциясының кезкелген ℓ_x және $\ell_x + \Delta \ell_x$ болу ықтималдығы

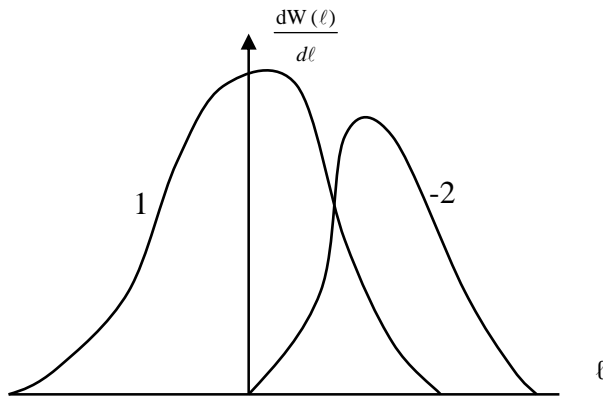
$$dW(\ell_x) = \text{const} e^{-\frac{\ell_x^2}{\ell_n^2}} d\ell_x \quad (43)$$

мұнда ℓ_n – микромолекула ұзындығының ең мүмкін мәні. Полимер молекуласы неғұрлым көп бөліктен тұрса (43)-ші өрнектің орындалу дәлдігі де жоғары болады.

Ал енді молекулалар ұзындығының абсолют мәнінің кез келген бағытта үлестірілуі

$$dW(\ell_x) = \text{const} e^{-\frac{\ell_x^2}{\ell_n^2}} \cdot \ell_x^2 d\ell_x \quad (44)$$

(43) және (44) үлестірулердің түрі графикте (сурет 7) көрсетілген.



Сурет 7. 1. полимер молекулаларының ұзындық бойынша үлестірілуі.
2. тізбек молекулалардың басы мен соңының ара қашықтары бойынша үлестірілуі

Есептер мен жаттығулар

1. Идеал газ үшін энергияның флуктуациясын есептеңдер.

$$\text{Жауабы: } \frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\overline{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

2. Идеал газ үшін $\overline{\Delta V^2}$ шамасының флуктуациясын анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } \overline{\Delta V^2} = \frac{V^2}{N}$$

3. Математикалық маятниктің флуктуациялық ауытқуының орташа квадратын табыңдар.

$$\text{Жауабы: } \overline{\varphi^2} = \frac{kT}{mg\ell}$$

4. Изотермиялық жүйеде канондық үлестіру жағдайындағы энергияның абсолют және салыстырмалы флуктуациясын есептеңдер.

Шешуі: Энергияның флуктуациясын анықтау үшін дисперсияны табу қажет: $\overline{\Delta E^2} = \overline{H^2} - \overline{H}^2$. $\overline{H^2}$ және \overline{H}^2 шамаларын z күй интегралы арқылы сипатталық.

$$\overline{H} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v, \quad \overline{H^2} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\int H e^{-\frac{H}{kT}} dx \right] = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right) + k^2 T^4 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)^2$$

жылу сымдылықтың

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)$$

өрнегін пайдалансақ, энергияның дисперсиясы

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 C_v$$

осы жағдайдағы салыстырмалы флуктуация

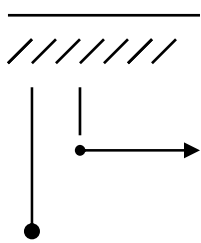
$$\delta = \frac{T}{U} \sqrt{kC_v}$$

5. Пружиналы таразыны мысал ретінде алып флуктуацияның өлшеу дәлдігіне әсерін түсіндіріңдер.

Шешуі: Қазіргі жоғары сезгіш құралдар өлшегіштегі молекулалардың қозғалысынан туатын флуктуациямен шамалас құбылыстарды өлшеуге мүмкіндік береді. Егер өлшенетін F – физикалық шаманың мәні орташа квадраттық флуктуациямен шамалас не кем болса, яғни $|F| < \delta_F$, онда бір рет өлшеу нәтижесінде F – тің шамасын анықтау мүмкін болмайды. өлшеуіш F – тің мәнін емес, жылулық фонды өлшейді. Егер өлшеу бірнеше рет қайталанатын болса, дәлдік артады. Себебі егер өлшеуіш қондырғы тек өзіндік жылулық қозғалысты ғана өлшесе, онда бірнеше бірнеше өлшеуден кейінгі мұндай ауытқудың орта шамасы нольге тең болады. Ал егер жылулық фонмен қатар сыртқы әсер болса, қондырғы осы сыртқы әсердің шамасының төңірегінде флуктуациялана бастайды, өлшеуіш тілі нольден басқа мәнді көрсетеді.

Мысал ретінде таразыны қарастырайық (сурет 8.)

Көрсеткіштің ығысуы Δx сыртқы



күштің жұмысын сипаттады:

$$\delta A = \frac{1}{2} \Delta x^2$$

мұнда пружинаның серпімділік коэффициенті пружинаның ұзаруына байланысты туатын флуктуацияның ықтималдығы:

Сурет 8. Таразы.

$$dW(x) = \text{const} e^{-\frac{\Delta x^2}{2kT}} dx$$

Бұл өрнекті қалыпты Гаусс үлестіруі түрінде жазайық.

$$dW(x) = f(x)dx; \quad f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta x^2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta x^2}}$$

бұдан

$$\delta_x = \sqrt{kT}$$

Таразымен салмағы δ_x шамасынан кем жүкті өлшеуге болмайды. Өлшеу дәлдігін температураны төмендету арқылы көтеруге болады.

6. Жұмыстың дене ретінде идеал газ алынған изобаралық газ термометрінің флуктуацияға байланысты өлшеу шегін анықтаңдар.

Жауабы: Қондырғының температурасының ең төменгі өзгеруіне байланысты өлшеу шегі $\frac{T}{\sqrt{N}}$.

7. Максвелл үлестіруімен сипатталатын жылдамдықтың флуктуациясының квадратын есептеңдер.

$$\text{Жауабы: } \overline{\Delta v^2} = \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right).$$

10 тарау. Статистикалық термодинамика заңдары

§1. Макроскопиялық жүйелерді термодинамикалық шамалар арқылы сипаттау

Тарихи тұрғыдан термодинамика жылулық құбылыстардың табиғатын зерттейтін ғылым ретінде қалыптасты. Сондықтан термодинамика сипаттаушы, яғни феноменологиялық әдістемеге негізделген, ол жылудың ішкі себептерін қарастырмайды.

Кезкелген макрообъектіні термодинамикалық жүйе деп қабылдауға болады. Қазіргі термодинамика тепе-теңдіктегі жүйелермен қатар тепе-теңдікте емес жүйелерді де қарастырады.

Термодинамикалық әдістің негізгі ерекшелігі ол физикалық дененің ішкі, микроскопиялық қасиеттеріне көңіл бөлмейді. Ішкі қозғалыстарды қарастырмай-ақ термодинамика оларды бар деп қабылдайды, ішкі бөлшектерді энергиямен сипаттайды, олардың негізінде жүйенің макрокопиялық қасиеттерін анықтайды. Бұл ғылымдағы негізгі заңдар мен қағидалар тәжірибелік деректердің негізінде тағайындалады. Ал статистикалық физика термодинамиканы жылулық қозғалыстың табиғатын, жылулық құбылыс пен қасиеттерін статистикалық түсініктер тұрғысынан қарастырады. Осы негізде термодинамикалық ұғымдар, шамалар мен параметрлер статистикалық сараптаудан өткізіледі.

Термодинамикалық жүйелер бірінен бірі заттардың мөлшері, көлемі, химиялық құрамы, температурасы, магниттелуі, электрлік күйі, беттік керілуі т.б. шамалар бойынша ажыратылады. Заттардың әртүрлі қасиеттері мен құбылыстары жүйенің параметрлері деп аталатын физикалық шамалар арқылы сипатталады. Тәуелсіз параметрлердің мәндерінің жиыны жүйенің күйін анықтайды.

Берілген объектіні немесе физикалық үрдісті сипаттайтын параметрлердің саны тәжірибеден тағайындалады.

Параметрлер ішкі және сыртқы болып бөлінеді. Ішкі параметрлер жүйенің қасиеттерімен, ал сыртқы параметрлер жүйеге сырттан әсер ететін күштер арқылы анықталады. Мысалы газ ыдысқа орналасқан болса, онда оның көлемі -сыртқы параметр де, қысым – ішкі параметр. Жалпы мұндай бөлу нақты жағдайларда ғана болады.

Сонымен қатар параметрлер интенсивті және экстенсивті болып та бөлінеді. Бірінші топқа жүйедегі заттардың массасы мен мөлшеріне тәуелсіз шамалар енеді. Мысалы, қысым және температура.

Масса мен бөлшектердің санына пропорционал параметрлер екінші топқа жатады. Экстенсивті шамаларға жүйенің энергиясы мен көлемі кіреді.

Сонымен қатар параметрлердің бір бөлігі: масса, көлем, қысым жүйенің механикалық сипаттамалары болып табылады.

Егер жүйенің параметрлері уақыт бойынша өзгермесе онда жүйенің стационар күйде болғаны. Ең болмаса бір параметрдің өзгерісі жүйе күйінің өзгергенін, яғни онда физикалық үрдістің жүріп жатқандығын көрсетеді.

Жүйенің барлық жағынан біртекті, еш бір ағын үрдісі болмайтын стационар күйі тепе-теңдік күй деп аталады.

Сыртқы денелермен энергия, немесе бөлшектер алмаспайтын жүйе тұйықталған болады.

Тәжірибе температурасы, қысымы мен бөлшектердің концентрациясы немесе басқа да физикалық шамалары әр нүктеде әр түрлі мәнге ие болатын тұйықталған жүйеде тепе-теңдік, біртекті жүйеге жеткенге дейін үрдістердің толастамайтындығын көрсетеді. Тұйықталған жүйе уақыт өту барысында тепе-теңдік күйге келеді және өздігінен бұл күйден шықпайды.

Тепе-теңдіктегі макрокопиялық күйді сипаттайтын физикалық шамалар термодинамикалық шамалар деп аталады.

Статистикалық термодинамикада барлық ішкі термодинамикалық параметрлер үлестіруі бойынша есептелген орта шамалар арқылы анықталады. Термодинамика физикалық шамалардың флуктуациясын ескермейді, ал статистикалық физикада ол арнайы тарау болып табылады.

Термодинамикада сыртқы параметрлер дәл берілген деп есептеледі, яғни флуктуациялар есепке алынбайды.

Жүйенің тепе-теңдік күйін сипаттайтын параметрлердің саны шектелген, аз болады. Параметрлердің арасында жүйенің әртүрлі қасиеттерін байланыстыратын және жүріп жататын үрдісті сипаттайтын тәуелділіктер байқалады. Мұндай тәуелділіктерді зерттеу термодинамиканың негізгі мақсаттарының бірі болып табылады. Осындай тәуелділіктің мысалы ретінде идеал газ күйінің теңдеуін алуға болады:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

ал оның ішкі энергиясы

$$U = \frac{m}{\mu} C_v T$$

бұл тәуелділіктер жалпы физика курсынан белгілі. Егер термодинамикада мұндай тәуелділіктер тәжірибелер негізінде тағайындалса статистикалық термодинамикада теориялық тұжырымдардан шығарылады.

Барлық ішкі параметрлер сыртқы параметрлер мен температураның функциясы екендігі тағайындалған. Мысалы, көлемнің, температураның және бөлшектер санының берілуі газ күйін толық анықтайды, яғни энергия, қысым, энтропия сияқты шамалар осы V , T және N параметрлері арқылы өрнектеледі.

Микробөлшектер жүйесінің статистикалық заңдылықтарын сипаттауда энергия ұғымының маңызы үлкен екендігі тағайындалды. Статистикалық әдісті пайдалануда жүйенің энергиясының оны құрайтын бөліктердің энергияларының қосындысына тең екендігі аса маңызды.

Термодинамикада да энергияның осы басты маңызды қасиеті сақталады. Мұнда жүйенің кеңістіктегі қозғалысы қаралмайтындықтан жүйенің энергиясы оның ішкі энергиясына тең болады. Ішкі энергия жүйенің температура және сыртқы параметрлер арқылы анықталатын күйінің бір мәнді функциясы болып табылады.

Энергияға мұндай көзқарас статистикалық физикада да орын алады. Оның заңдары бойынша ішкі энергияны канондық үлестіру бойынша анықталған жүйенің энергиясының орта мәніне тең деп қабылданады:

$$U = \bar{E} = \frac{\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}$$

Термодинамика, статистикалық физика сияқты, жүйенің энергиясы оны құрайтын бөліктердің энергияларының қосындысына тең болады дейтін аддитивтік шамаларды ғана пайдаланады. Әрине бұл қарастырып отырған объектінің шектік, идеал жағдайы болып табылады. Негізінде екі бөліктен тұратын жүйенің энергиясы осы бөліктердің энергиялары мен олардың

өзара әсерлесу энергияларының қосындысына тең. Бірақ макроскопиялық жүйелер үшін соңғы қосынды - әсерлесу энергиясы ескерілмейді.

Термодинамикада ішкі энергияның осынша маңызды болуы энергияның сақталу заңының салдары. Ішкі энергияның басқа түрлеріне ауысуын, басқа денелерге берілуін анықтау термодинамиканың негізгі міндеттерінің бірі.

Жылулық қозғалыстар теориясында температура негізгі ұғымдарға жатады. Гиббс үлестіруінде біз статистикалық температураны қарастырдық, ол микробөлшектердің ішкі қозғалыстарының өлшемі және тепе-теңдіктегі күйді сипаттайтын. θ –ның мәні бөлшектердің энергия бойынша үлестіруімен тікелей байланысты, ол неғұрылым үлкен болған сайын жүйеде энергиясы жоғары бөлшектерде көп болады және керісінше.

Сонымен қатар статистикалық температура параметрлері бірдей, немесе әр түрлі екі жүйенің арасында тепе-теңдік бар ма, жоқ па соны анықтауға мүмкіндік береді. Осы сияқты термодинамикада температура байланыстағы екі жүйенің жылу алмасуын сипаттайды.

Температуралары T_1 және T_2 екі жүйе берілсін. Оларды бір жүйеге біріктірейік. Канондық үлестіруде тепе-теңдік қалыптың тек $T_1=T_2$ шартында ғана орындалатындығы белгілі. Ал күйлердің температуралары әр түрлі болса олардың арасында жылу алмасу болады, жүйе тепе-теңдік қалыпқа ұмтылады. Жылу алмасуда бір дененің температурасы төмендейді, ал екіншісінікі ұлғаяды. Яғни, жылу температурасы жоғары деңгейден температурасы төмен денеге беріледі.

Статистикалық физика тұрғысынан түсінікті бұл жылу алмасу құбылысы термодинамикада температура ұғымының негізіне жатады. Нақты сыртқы параметрлері бар екі жүйені алайық. Олардың әр біреуі тепе-теңдік қалыпта болсын. Егер оларды байланыстырсақ жүйелер өзара әсерлесуі мүмкін, олардың арасында энергия алмасу пайда болады. Мұнда екі мүмкіндік бар: не біріккен жүйе тепе-теңдік қалыпта қалады, не тепе-теңдік қалып бұзылып, жүйелердің күйі өзгереді. Жалпы барлық макроскопиялық жүйелердің өзара тепе-теңдік қалыптан ауытқу қасиеттері болады. Демек термодинамикалық жүйелердің күйін сипаттайтын арнайы шама енгізілуі қажет және ол термодинамикалық температура деп аталады.

Температураны өлшеу үшін термодинамикалық жүйелердің транзитивтік қасиетін пайдаланамыз. Үш, A, B, C , -тепе-теңдіктегі термодинамикалық жүйе берілсін. Егер жүйелерді байланыстырсақ C жүйесі A және B жүйелерінің әр біреуімен тепе-теңдік қалыпқа келеді. Басқа сөзбен айтқанда A және C жүйелерінің де температуралары бірдей болады. Температураны өлшеу үшін денелер жүйесін белгілі бір күйде алып оларға температураның сан мәндерін беру қажет. Ол үшін температура шкаласы ұғымы енгізіледі.

Температураның өзгеруі жүйенің басқа да ішкі параметрлерінің өзгерісіне соқтырады. Бекітілген сыртқы параметрлер жағдайында дененің температурасы белгілі бір сан мәнімен сипатталады. Термометрлердің барлық түрінің жұмыс істеу қағидасы осы тұжырымға негізделген. Термометрлерді құрылысына қарай температураның шамасы: сынап бағанасының көтерілуі, газдың көлемі, электр кедергісі, термо э.қ.к т.б. өзгеруі сияқты шамалар арқылы бағаланады.

Берілген нақты термометр арқылы анықталған температура эмпирикалық температура деп аталады. Жалпы термодинамикада температура өлшеу термометрдің табиғатынан тәуелсіз түрде анықталады.

Температураның кең тараған түрі - Кельвин шкаласы:

$$E = t + 273,15 K \quad (2)$$

Мұнда t – Цельсий шкаласы бойынша алынған температура.

Кельвин шкаласын пайдаланып газ термометрі арқылы өлшенген T - температураны статистикалық температурамен өлшенген температурамен сәйкестендіруге болады

$$\theta = kT$$

және температураны Кельвинмен емес, энергиялық бірлік - Джоуль арқылы анықтайды

$$1K \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$$

§2. Термодинамиканың бірінші бастамасы

Термодинамика тепе-теңдіктегі үрдістерді зерттейді. Егер үрдіс кезінде жүйе әрбір уақыт мезетінде тепе-теңдік қалыпта болса, онда үрдіс тепе-теңдік қалыпта деп аталады.

Теориялық талдауларда тепе-теңдік үрдіс деп шексіз жәй, квазистатикалық процесті айтады. Үрдіс кезінде әрбір мезеттегі жүйенің күйі келесі мезеттегі күйден шексіз аз өзгереді. Сонда әрбір уақыт мезетіндегі күйді тепе-теңдік күй деп қабылдауға болады.

Жалпы жағдайда үрдіс тепе-теңдікте болуы үшін кез келген параметрдің өзгеру жылдамдығы $\frac{da}{dt}$ осы параметрдің релаксациядағы өзгеруінің орташа жылдамдығынан көп кем болуы қажет:

$$\left| \frac{da}{dt} \right| \ll \frac{|a|}{\tau} \quad (3)$$

мұнда τ – релаксация уақыты. (3) -ші өрнектен кез келген жәй жүретін үрдістің тепе-теңдік күйге жақын екендігін көреміз.

Қалыпты жағдайда газдарда $\tau \leq 10^{-6} \text{ C}$, демек (3) - ші қатынасты қанағаттандырады.

Тепе - теңдік үрдістерде ішкі энергия әрбір уақыт мезетінде күй функциясы, яғни сыртқы және ішкі параметрлердің функциясы болып табылады. Бұл энергияның өзгеруі осы параметрлердің өзгеруі арқылы анықталғандығын көрсетеді. Тепе-теңдік күйді сипаттайтын қатынастарды көптеген жағдайда кез келген тепе-теңдікте емес, яғни статистикалық күйде емес үрдістерде де қолдануға болады.

Жүйенің сыртқы параметрлерінің өзгеруі нәтижесінде энергияның кез келген түрде берілуі жұмыс деп аталады. Мысалы, газдың ұлғаюы көлемнің өзгеруімен тығыз байланысты. Бұл жағдайда сыртқы денелердің кедергісін жеңуге жүйенің энергиясының белгілі бір бөлігі жұмсалады.

Тепе-теңдік үрдістер үшін сыртқы λ параметрдің шексіз аз өзгеруінде істелетін жұмыс

$$\delta A = \Lambda d\lambda$$

мұнда Λ - сыртқы параметріне сәйкес келетін жалпылама күш. Шындығында да жүйе λ күйден $\lambda + d\lambda$ күйге адиабаттық өткенде энергияның өзгерісі

$$dU = \frac{dU}{d\lambda} d\lambda$$

Энергияның азаю шамасы жұмысқа тең. Бұдан

$$\Lambda = - \left(\frac{dU}{d\lambda} \right)_{ad}$$

Λ – жүйенің ішкі параметрі және температура мен жүйенің сыртқы параметрлерінің функциясы болып табылады. Мысал ретінде газ ұлғайғандағы қарапайым жұмысты:

$$\delta A = PdV$$

беттік керілу күштерінің жұмысын

$$\delta A = -\tau d\Sigma \quad (5)$$

диэлектриктердің полярлану жұмысын

$$\delta\Gamma = \delta A = -\vec{E} d\vec{D}$$

келтіруге болады.

Бірнеше параметрлердің бір мезгілде өзгеруінде жасалатын жұмыс:

$$\delta A = \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (6)$$

Тәжірибелер жүйенің энергиясының берілуі мен алынуын сыртқы параметрлер тұрақты болған жағдайда бақылауға болатындығын көрсетеді.

Энергияның осындай түрде бір жүйеден екінші жүйеге берілуі - жылу беру немесе жылу алмасу деп аталады. Осы үрдіс нәтижесінде берілетін энергияны жылу деп атайды. Жылу Q -арқылы белгіленеді. Үрдістің қарапайым жылу мөлшері мынадай қатынастан анықталады:

$$\delta Q = c dT \quad (7)$$

c – жүйенің жылу сымдылығы.

Макроүрдістер мен құбылыстарда әр түрлі энергияның ішкі энергияға және керісінше ішкі энергияның басқа түрлі энергияларға ауысуын бақылауға болады. Мұндай түрленулерді термодинамиканың бірінші бастамасы сипаттайды. Жалпы түрде бұл бастама энергияның сақталу заңымен сәйкес келеді.

Жүйенің ішкі энергиясы жүйе тек сыртқы денелермен әсерлескенде ғана өзгереді. Сондықтан тұйықталған жүйенің энергиясы тұрақты шама болуы қажет.

Ал жүйе бір күйден екінші күйге ауысқанда энергия өзгереді. Себебі әрбір күйге энергияның нақты, бір ғана мәні сәйкес келеді. Математикалық түрде бірінші бастаманың теңдеуі мынадай түрде жазылады:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (8)$$

Бұл өрнек белгілі бір үрдістегі dU - ішкі энергияның шексіз өзгерісін анықтайды.

δQ және δA белгілеулері шексіз аз жылу мен жұмысты сипаттайды.

(8)-ші өрнекте егер жүйеге жұмыс δA сыртқы денелер арқылы жүргізілсе жұмыс оң мәнді болады, ал δQ теріс болуы үшін жүйе жылуды басқа денелерден алуы қажет.

Жұмыс және жылу алмасу бөлшектер саны тұрақты жүйелердің энергия беру мүмкіндігін толық анықтайды.

Сондықтан да (8) - ші өрнектің сол жағында кез келген үрдістегі энергияның толық өзгерісі жазылған.

Егер жүйе бір күйден соңғы күйге ауысса

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU \quad A_{12} = \int_1^2 \delta A \quad Q_n = \int_1^2 \delta Q \quad (9)$$

және

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - A_{12} \quad (10)$$

Жүйенің энергиясы оның күйімен бір мәнді байланыста болғандықтан $\Delta U = U_2 - U_1$ оның өсімшесі үрдістің өту жолынан тәуелсіз, бастапқы және соңғы күйлердің мәндерімен анықталады. Математикалық тұрғыдан бұл dU –дың жүйенің күйін сипаттайтын функцияның толық дифференциал екендігін көрсетеді.

Ал, керісінше, Q және A шамалары физикалық үрдістің қалай жүретіндігінен тәуелді шамалар. Оларды есептеу үшін соңғы және бастапқы күйлердің мәндерін білу жеткіліксіз, яғни бұл шамалар күйді сипаттайтын функцияның толық параметрі болып табылмайды.

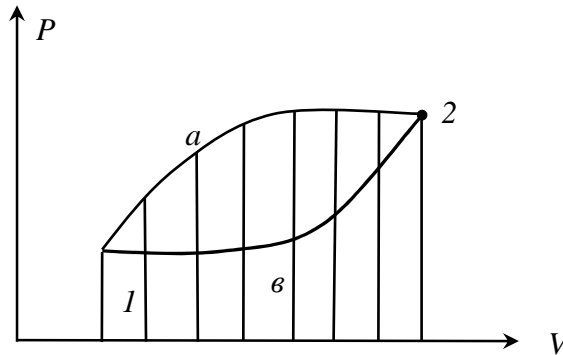
Дөңгелек үрдістерде, циклдерде жүйе өзінің бастапқы күйіне қайтып оралады. Сонда (9,10) - шы өрнектер бойынша

$$\Delta U = 0, \quad A = 0$$

Бұдан термодинамиканың бірінші бастамасының басқа бір анықтамасын беруге болады: сырттан энергия алмай жұмыс жасай алатын периодты машинаның болуы мүмкін емес, яғни бірінші типті мәңгілік двигатель болмайды.

Шындығында да, егер $Q = 0$ болса, онда жұмыс $A = 0$. Жұмыс жасу үшін машина сыртқы денелерден қалайда жылу алуы қажет.

Тепе-теңдіктегі үрдістерді зерттеу үшін графиктік әдіс жиі пайдаланылады. 1-ші суретті қарастырайық. Газдың әрбір уақыт мезетіндегі күйі ($p - V$) диаграммасында нүктемен белгіленеді. Жүйенің бір күйден 2-ші күйге өтуіне графикте $1a2$ және $1b2$ қисықтары сәйкес келеді



Сурет 1. $p-V$ диаграммасы.

Штрихталған аудан (9)-шы өрнек бойынша $1a2$ және $1b2$ үрдістерде істеген жұмыстардың шамасына тең. $1a2$ - өтуі дөңгелек үрдісті сипаттайды.

§3. Термодинамиканың екінші бастамасы және оның статистикалық мағынасы. Энтропия және еркін энергия

Статистикалық физикада энтропия ұғымының негізіне Больцман өрнегі алынған:

$$S = k \ln W_T \tag{11}$$

Бұл өрнек күйі λ - сыртқы параметрлер мен E - энергияның мәндерінің жиыны арқылы анықталатын тұйықталған жүйенің энтропиясын сипаттайды.

$$S = k \ln \Omega(E, \lambda) \tag{12}$$

Енді энергия емес, температураның мәні бекітілген жүйені қарастырайық. Мұндай кванттық жүйенің әр түрлі күйлерінің ықтималдығы канондық үлестіру арқылы анықталады:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon) \tag{13}$$

мұнда - жүйе күйлердің саны.

Жүйенің энергиясы нақты бір мәнге ие болмайтындықтан энтропия канондық үлестірудің орта мәні негізінде есептеледі

$$S = k \overline{\ln \Omega(E, \lambda)} \quad (14)$$

Кез келген микроскопиялық жүйе үшін

$$\bar{E} \approx E_{\text{б.м}} \quad \text{және} \quad \bar{L} \approx (E_{\text{б.м}}) \approx L(E) \quad (15)$$

мұнда $E_{\text{б.м}}$ – энергияның ең ықтимал мәні.

Сонда энтропияны мынадай өрнекпен есептеуге болады:

$$S = k \ln \Omega(U, \lambda) \quad (16)$$

U – термодинамикалық ішкі энергия, $U = \bar{E}$. (16)-шы өрнек энтропияның жүйенің термодинамикалық күйінің функциясы екендігін көрсетеді.

Кез келген тепе-теңдіктегі үрдісте энтропияның өзгеруі

$$ds = k \left[\left(\frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega \right)_{\lambda} dU + \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega \right)_{U} d\lambda \right] \quad (17)$$

мұнда микрканондық үлестіру бойынша

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, \lambda) = \frac{1}{\theta}$$

θ – жүйенің статистикалық температурасы. Енді (17)-ші өрнекті мынадай түрде жазуға болады:

$$ds = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} \Delta d\lambda \quad (18)$$

мұнда

$$\Delta = \theta \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega \right)_{U}$$

(18) -ші өрнектен

$$dU = \frac{\theta}{k} ds - \Delta d\lambda$$

(2) - ші өрнекті пайдаланып және соңғы өрнекті (6) -қатынаспен салыстырсақ мынадай үрдістер аламыз:

$$\frac{\theta}{k} ds = \delta Q$$

немесе

$$ds = \frac{k\delta Q}{\theta} \quad (19)$$

(19) -шы өрнектің сол жағы жүйенің толық дифференциалы. Сондықтан k - шамасы - карапайым жылу мөлшерінің интегралдық көбейткіші болып табылады, ал шамасының өзі жүйенің толық дифференциалына жатпайды. Статистикалық есептеулер бұрыннан белгілі термодинамикалық қатынастарға сәйкес келуі үшін деп қабылдау жеткілікті екендігі белгілі. Сонда

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \quad (20)$$

Бұл өрнек термодинамикада энтропияны сипаттайды.

Тепе - теңдіктегі дөңгелек үрдістер үшін

$$\oint dS = 0 \quad \text{немесе} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (21)$$

қатынастары орындалады.

Энтропия мен термодинамикалық ықтималдықтың анықтамаларын тепе- теңдікте емес үрдістер үшін де қолдануға болады.

Тұйықталған жүйенің макроскопиялық күйінің ықтималдығы микроканондық үлестіру бойынша микрокүйлердің қосындысына тең:

$$W_T = \Omega$$

Кез келген тепе-теңдікте емес күйді құрамында бөлшектері көп, бірнеше квазитәуелсіз күйлерге бөліктеуге болады. Әрбір квазижүйені тепе-теңдікте деп қарастырайық. Мұндай бөліктеулер үшін мынадай шарт орындалуы қажет

$$\tau \ll \Delta t \ll \tau_0$$

мұнда τ – кішкене квазижүйенің релаксация уақыты, τ_0 – барлық жүйенің релаксация уақыты, Δt – жүйенің белгілі бір жағдайда қарастыру уақыты.

Жүйе жеке бөліктерге бөлшектеніп, әрбір кішкене жүйенің энтропиясы термодинамикалық ықтималдық арқылы берілген болса жүйенің толық энтропиясы

$$S = \sum_i S_i$$

және күйлердің термодинамикалық ықтималдығы

$$W_T = \prod_i (W_T)_i$$

Егер

$S_i = k \ln (W_T)_1$ болса, онда

$$S_i = k \ln W_T = k \ln \Omega$$

мұнда W_T – тепе-теңдікте емес жүйе күйлерінің термодинамикалық ықтималдығы. Бұл жағдайда

$$\Omega = \prod_i \Omega_i$$

Статистикалық анықтама бойынша энтропия тепе-теңдік күйде максимум мәнге ие болады, яғни кез келген тепе-теңдікте емес күйлердің энтропиясы тепе-теңдік жағдайдан кем болады. Бірақ тепе-теңдікте емес тұйықталған жүйе жылулық қозғалыстардың салдарынан тепе-теңдік күйге келетіндіктен тепе-теңдікте емес жүйелердің энтропиясы ұлғаяды. Бұл тұжырым энтропияның өсу заңы деп аталады. Энтропияның жүйенің күйін сипаттайтын параметр ретіндегі мағынасының өзі ол жүйенің «тепе-теңдікте еместігінің» дәрежесін сипаттайтындығында.

Статистикалық теорияда энтропияның өсу заңының статистикалық мағынасы көрнекі түрде түсіндіріледі: ішкі өзгерістердің нәтижесінде жүйе ықтималдығы үлкен күйлерге ұмтылады, яғни саны көп микрокүйлер ғана нақтыланады. Ал тепе-теңдік күйден жүйе өздігінен шықпайды, себебі бұл жүйеге термодинамикалық ықтималдықтың үлкен мәні сәйкес келеді. Тұйықталған жүйедегі үрдістердің жүру бағыты мынадай қатынаспен сипатталады:

$$dS \geq 0 \quad (22)$$

(22) - өрнегі тәжірибеде көптеген құбылыстарды бақылау нәтижесінде дәлелденеді.

Мысалы осы (22) -ші заңды пайдаланып жылудың қызған денеден салқын денеге неге берілетіндігін түсіндіруге болады. Температуралары әртүрлі екі денені жанастырып, олардан тұйықталған жүйе құрасақ жылу алмасу кезіндегі энтропияның өзгеруі

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0$$

Ал, (20) -шы өрнек бойынша

$$dS_i = \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

сонда

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0$$

Жүйе тұйықталған болғандықтан $\delta Q_1 = -\delta Q_2$

$$\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Егер $\delta Q_1 > 0$ болса, онда $T_1 < T_2$ яғни жылудың температурасы денеден алынады. Жылу беруі энергияның өзгеруінсіз жүретін адиабаттық үрдісті қарастырайық

$$\delta Q = 0$$

Үрдіс тепе-теңдікте болғандықтан оған (20)-шы қатынаспен сипатталатын энтропияны қолдануға болады. Сонда адиабаттық үрдіс үшін

$$dS = 0$$

Ал тепе-теңдікте емес адиабаттық үрдіс үшін жүйенің энтропиясының өсу заңы орындалады, яғни

$$dS > 0$$

Жүйе күйінің кез келген өзгерісін қарастырайық. Жүйенің энергиясы тек жұмыс жасау арқылы ғана емес, жылу беру үрдісі арқылы да өзгерсін. Мұндай тепе-теңдік үрдістегі энтропияның өзгерісі

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

ал, тепе-теңдікте емес үрдістер үшін энтропия ішкі себептердің есебінен ұлғаяды. Сондықтан

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (23)$$

Бұл өрнек жалпы түрде кезкелген үрдіс үшін энтропияның өзгеру заңын сипаттайды, теңдік белгісі - тепе-теңдіктегі, ал теңсіздік - тепе-теңдікте емес үрдістерді көрсетеді. (23) - ші өрнек термодинамиканың екінші бастамасы деп аталады. Ол былай оқылады: жүйенің күйі энтропия деп аталатын бір мәнді функциямен сипатталады. Бұл функцияның өзгерісі (23)-ші өрнекпен анықталады.

(23)-ші катынастан тепе-теңдіктегі үрдістің соңғы күйі үшін

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

ал тепе-теңдікте емес үрдістерде

$$\Delta S_{12} > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Бұл қатынастар тек энтропияның өзгерісін анықтауға мүмкіндік береді. Сондықтан термодинамикада энтропия әр уақытта жүйенің бастапқы күйімен анықталатын белгілі тұрақтыға дейінгі дәлдіктен есептеледі:

$$S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1$$

Энтропия күйдің бір мәнді функциясы болғандықтан дөңгелек үрдістердегі оның өзгерісі нөлге тең болады. Бұдан кезкелген дөңгелек үрдістер үшін орындалатын Клаузиус теңсіздігі шығады

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (24)$$

Енді қайтымды үрдістерді қарастырайық. Энтропияның өсу заңынан кез келген тепе-теңдікте емес үрдістер қайтымсыз болады. Себебі, мұндай үрдістер бір ғана жаққа, яғни тепе-теңдік қалыпқа жетуге бағытталған болады.

Тұйықталған жүйенің тепе-теңдік күйге өтуін қарастырайық. Тепе-теңдік қалып жүйенің негізгі қасиеттерінің теңескендігін көрсетеді. Барлық өлшемдердің орта мәндерінің орнығуы, біртекті мәнге келуі үрдістің сыртқы әсерсіз, өздігінен жүру себебінен болады. Бұл жағдайда энтропия артатын болғандықтан жүйе тепе-теңдік қалыпқа ұмтылғанда жүретін үрдістер қайтымсыз болады.

Қайтымсыз үрдісті еш уақытта бастапқы қалпына кері әкелуге болмайды деп деп түсіну қате. Егер жүйе A күйінен B күйге өтсе, сыртқы әсерлерді пайдаланып оны B күйінен кері A күйіне қайтаруға болады, бұл жағдайда жүйе AB үрдісіне қарсы бағытта өтеді. Қайтымсыздық деп тіке және кері үрдістерде қоршаған денелерде кейбір кейбір өзгерістердің қалуын айтады.

Нақты үрдістер қайтымсыз болады. Бірақ моделдік жобалауда, кейбір механикалық, электромагниттік құбылыстарды, үйкелісті, ортаның тұтқырлығын, тоқ жүргендегі жылудың бөлінуін т.б. ескермесе, қайтымды деп қарастыра аламыз. Осы сияқты термодинамикадағы тепе-теңдіктегі үрдістер де, тұйықталған жүйеде энтропия өспейтін болғандықтан ($dS = 0$), қайтымды үрдістерге жатады. Шындығында да, белгілі бір дененің күйі басқа объектімен әсерлескенде, әрбір уақыт мезетінде, сыртқы параметрлер және температура арқылы анықталады. Жүйе $M(\lambda, T)$ күйден $N(\lambda + d\lambda, T + dT)$ күйге ауыссын. Сонда $\delta A = \Lambda(\lambda, T)d\lambda$ жұмыс пен $\delta Q = C(\lambda, T)dT$ жылу алынсын. Ал N күйден M күйге ауысқанда істелетін жұмыс

$$\delta A^1 = -\Lambda(\lambda + d\lambda, T + dT)d\lambda$$

ал жылу

$$\delta Q^1 = -(\lambda + d\lambda, T + dT) dT$$

Екінші ретті аз шамалар мөлшеріне дейінгі дәлдікпен алсақ

$$\delta A = \delta A^1, \quad \delta Q = -\delta Q^1$$

Демек жүйе M нүктесінен N нүктесіне және кері ауысқанда жүйеде ешқандай өзгеріс қалмайды.

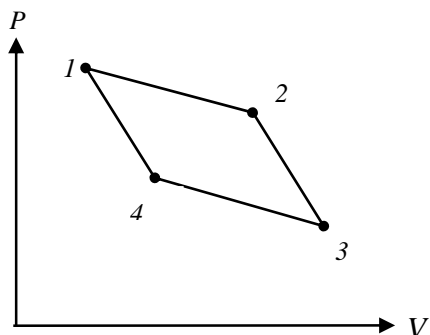
Алдыңғы параграфта берілген термодинамиканың екінші бастамасының анықтамасынан шығатын қорытындыларды қарастырайық.

Тәжірибеден мынадай тұжырымдама тағайындалған: бір денеден алған жылуды ешқайда жоғалтпай түгел жұмысқа айналдыру мүмкін емес. Бұл жерде жылуды жоғалтпауды басқа денелердің күйлерінің өзгермеуі деп түсіну қажет. Қыздырылған дене салқындайтын тұйықталған жүйені қарастырайық. Оның ішкі энергиясы басқа денелердің (адиабаттық тұйықталған) үстінен жасалатын жұмысқа ауысады. Сонда (20) -шы қатынас бойынша тұйықталған жүйенің энтропиясы азаюы қажет, ал ол мүмкін емес жағдай. Демек жылудың белгілі бір бөлігін басқа, үшінші денелерге беру нәтижесінде ғана жұмыс жасауға болады. Бұдан мынадай қорытынды шығады: периодты түрде жұмыс жасайтын жылу машинасы үш бөліктен тұруы қажет: қыздырғыш, жұмыстық дене және тоңазытқыш. Қыздырғыштан алынған жылу жұмыстық қондырғыға беріліп онда дөңгелек үрдіс жүреді. Дөңгелек үрдісте әр уақытта да жылу сыртқы денелерге беріледі. Машина тек $T_{қызд} \geq T_{жұм} \geq T_{тоң}$ шарты сақталғанда ғана жұмыс істейді, яғни қыздырғыш пен тоңазытқыш арасында температура айырымы болуы қажет. Егер машина жылудың әсерінен

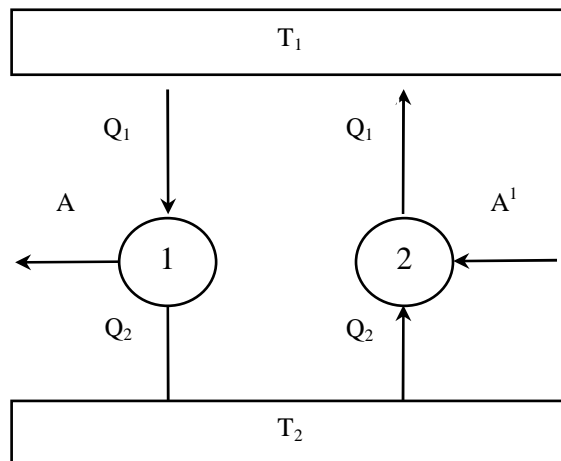
жұмыс жасауы қажет болса, онда қыздырғыштан алып тоңазытқышқа берген жылу мүлдем жоғалатын, қайтымсыз жылу болады.

Бұл айтылғандардан екінші текті мәңгілік двигательдің болмау тұжырымы шығады: берілген денені тек салқындату арқылы жұмыс жасайтын периодты машина жасау мүмкін емес.

Екі изотермнен және екі адиабаттан тұратын Карно циклін қарастырайық (сурет 2).



Сурет 2. Карно циклі



Сурет 3. Жылу машинасының жұмыс істеу принципі

Адиабаттық үрдісте жүйе жылу алмайды да, бермейді де. Q – жүйенің 1-2 изотермиялық үрдісте алған, ал Q_2 – изотермиялық 3-4 үрдісте берген жылулары болсын. Сонда Клаузиус теңсіздігінен

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (25)$$

Кез келген цикл бойынша жұмыс жасайтын жылулық машинаның пайдалы әсер коэффициенті (п.ә.к) анықтамасы бойынша

$$\eta = \frac{A}{Q} \quad (26)$$

мұнда A – циклдің жұмысы, Q – алынған жылу. Карно машиналары үшін

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

(25) және (26) – шы өрнектерден Карно теоремасы шығады:

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{немесе} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (27)$$

Теорема былай тұжырымдалады: тепе-теңдіктегі Карно машиналарының пайдалы әсер коэффициенттері бірдей және қыздырғыш пен тоңазытқыштың температурасына тәуелді; сол температура аралығында жұмыс жасайтын тепе-теңдікте емес Карно машиналарының п.ә.к. тепе-теңдіктегі машинаның пайдалы әсер коэффициентінен кем болады.

Термодинамиканың бірінші бастамасының және энтропияның (20) - шы өрнектерін пайдаланып ішкі энергияның өзгерісін мынадай түрде жазуға болады:

$$dU = TdS - \delta A \quad (28)$$

Бұл қатынасты негізгі термодинамикалық теңдік деп атайды. Ал тепе-теңдікте емес үрдістер үшін:

$$dU \leq TdS - \delta A \quad (29)$$

Теңдік белгісі тепе-теңдіктегі, тәңсіздік - тепе-теңдікте емес үрдістерді сипаттайды.

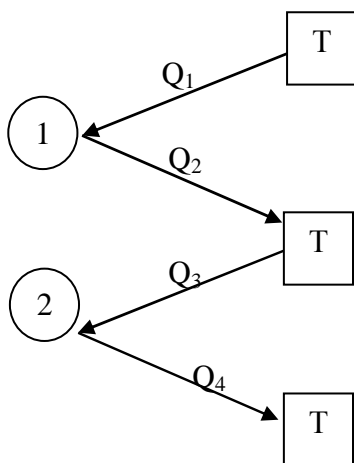
Негізгі термодинамикалық теңдік - тәңсіздік термодинамиканың бірінші және екінші бастамаларының біріктірілген күйде жазылуы.

(29) - шы қатынастан

$$\delta A \leq TdS - dU$$

яғни, жүйенің қайтымды үрдісте жасайтын жұмысы қайтымсыз үрдістерде жасалатын жұмысынан артық болады. Бұл тұжырым кейде максимал жұмыс қағидасы деп те аталады. Карно теоремасынан бұл қағиданың дөңгелек үрдістер үшін де орындалатындығы шығады.

Термодинамиканың екінші бастамасы температураның абсолют шкаласын құруға мүмкіндік береді. Тізбектей қосылған екі қайтымды Карно машинасын қарастырайық. Бірінші машинаның тоңазытқышы екіншісінің қыздырғышы болады (сурет 4.)



Сурет 4. Карно машинасы

Q_1 – бірінші машинаның бір циклде қыздырғыштан алатын, ал Q_2 – оның тоңазытқышқа беретін жылу мөлшері болсын. Сол сияқты Q_3 және Q_4 – екінші машинадағы жылу мөлшері. Қыздырғыш және тоңазытқыш болатын денелердің температуралары – T_1, T_2, T_3 .

Сонда

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad \frac{Q_3}{T_2} - \frac{Q_4}{T_3} = 0$$

бұдан

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \frac{Q_3}{Q_4} = \frac{T_2}{T_3},$$

Бұл қатынастар температураның мәндерін өлшеуді тәуелсіз әдістермен, яғни абсолют түрде тағайындауға мүмкіндік берді.

Карно машиналарының жұмыс істеуін

$$Q_2 = Q_3, \quad Q_1 - Q_2 = Q_3 - Q_4$$

қатынастары орындалатындай қылып таңдап алуға болады.

Сонда

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3$$

Мысалы, 3-ші дененің (2-ші машинаның тоңазытқышы) температурасы 10^0 , ал екінші дененің (2-ші машинаның қыздырғышы, бірінші машинаның тоңазытқышы) температурасы 11^0 болсын. Бұл жағдайда осы таңдап алынған шкала бойынша 1-ші дененің (1-ші машинаның қыздырғышы) температурасы 12^0 . Карноның жылу машиналарының тізбегін сансыз көп құра беруге болады. Сонда температураның абсолют мәні берілген денелер жүйесін аламыз.

Температураның абсолют шкаласын құруды тізбектелген Карно машиналарын жасаумен тікелей байланыстырмау қажет. Жұмыстық денесі идеал газ болатын термометрдің эмпирикалық температурасының абсолют шкаламен сәйкес келетіндігін көрсетуге болады.

Термодинамиканың екінші бастамасы абсолют ноль температурасының анықтамасын да береді.

$T=0$ температурада пайдалы әсер коэффициенті $\eta = 1$ мәніне қайтымды Карно циклінің тоңазытқышы тең болады. Бұл жағдайда $T_2=0$. Тәжірибелік тұрғыдан абсолют нөл температураға таза судың үштік нүктесінің мәні $273,16^0 K$ қабылданған.

§4. Термодинамиканың үшінші бастамасы

Термодинамикада негізінен бірінші және екінші бастамалар мұқият қарастырылады. Ал үшінші бастамаға аз көңіл бөлінеді. Бірақ бұл бастамасыз термодинамика толық емес және көптеген қосымшаларға талдау да жасай алмаймыз.

Үшінші бастама термодинамикалық жүйелердің кванттық қасиеттерімен, энергияның дискретті спектрі, жүйенің энергиясының ең төменгі, негізгі күйімен байланысты.

Канондық үлестіруді пайдаланайық. Жүйенің энергиясы ε_i күйде табу ықтималдығы

$$W(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Температура $T \rightarrow 0$ ұмтылғанда энергияның $\varepsilon_i = 0$ мәнінен басқа кез келген мәнінде $W(\varepsilon) \rightarrow 0$. Бұл $T = 0$ температураның ең төменгі мәніне энергияның мәні ең аз болатын жүйенің негізгі күйі сәйкес келетіндігін көрсетеді.

Әрбір күйдің статистикалық салмағы энергия азайғанда төмендейді. Негізгі кванттық күйдегі тұйықталған жүйенің энтропиясы минимум мәнге тең болады.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln \Omega(\varepsilon_{\min})$$

Осы айтылғандар термодинамиканың үшінші бастамасын тұжырымдауға негіз болады: температура абсолют нөлге шексіз жақындағанда тепе-теңдіктегі кез келген жүйенің энтропиясы, барлық жүйелер үшін бірдей және салқындату әдісінен тәуелсіз, белгілі бір тұрақты мәнге

ұмтылады. Бұл тұрақты мәнді нөлге тең деп алуға болады, сондықтан температура $T \rightarrow 0$ ұмтылғанда кез келген жүйенің энтропиясы нөлге тең болады.

Кез келген тепе-теңдікте салқындату үрдісінде термодинамиканың үшінші бастамасы бойынша

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{C(T)dT}{T} = S(0)$$

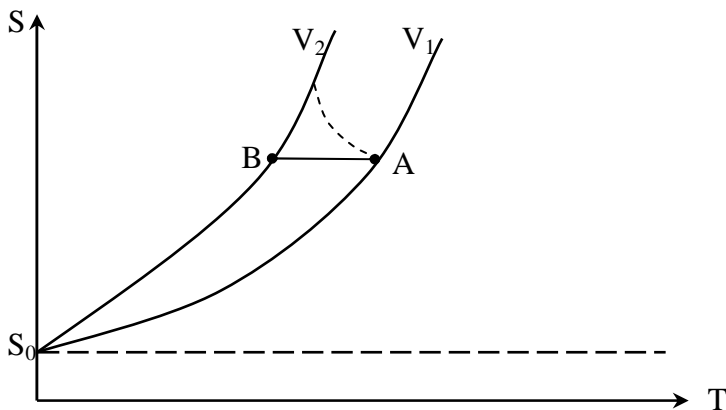
Бұл интеграл жинақты болу үшін өрнекті нөлге теңестіру қажет

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$$

Қатты денелердің жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігі абсолют нөлге жуық мәнге дейін зерттелген. Тәжірибелік деректер өте төмен температурада $C(T) \sim T^3$ тәуелділігін тағайындайды. Бұл нәтиже және басқа да деректер термодинамиканың үшінші бастамасының тәжірибелік негізін қалауға себеп болды.

Термодинамиканың үшінші бастамасының тағы бір анықтамасы ретінде абсолют нөл температурасына жету мүмкін еместігін алуға болады.

Кез келген денені салқындату - не жылу алмасу, не оң мәнді жұмыс жасау арқылы жүреді. Егер белгілі бір жүйені оны қоршаған денелердің температурасынан төменгі мәнге дейін салқындатсақ, онда одан әрі салқындату үшін жұмыс жасау қажет болады. Ал денені салқындатудың ең ыңғайлы мүмкіндігі адиабаттық үрдісті қолдану. Мысал ретінде адиабаттық ұлғаюды қарастырайық (сурет 5).



Сурет 5. Адиабаттық ұлғаю.

Суретте екі $S(T)$ (температура нөлге жуық) қисығы берілген. Ыңғайлы болу үшін $S(0) = S_0$ деп қабылдайық. Қисықтар жүйенің V_1 және V_2 көлемдеріне сәйкес келеді. Олар S және T диаграммасына салынған екі изохора. $T=0$ нүктесінде екі қисық түйісуі қажет ($T=0, S=S_0$). Бірақ $T \neq 0$ болғандықтан:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \frac{\delta Q_v}{\partial T} = \frac{1}{T} \quad \frac{C_v dT}{\partial T} = \frac{C_v}{T} > 0$$

изохора сызықтары жоғары қарай ұмтылады.

AB өтуі энтропияның тұрақты мәнінде жүреді. Ол қайтымды адиабаттық ұлғаю үрдісіне сәйкес келеді. Көлемнің мұндай ұлғаюында жүйе жұмысты ішкі энергияның есебінен жасайды, сондықтан температура төмендейді. Суретте $V=V_1$ изохорасын $T=S$, $S = S_0$ абцисса осіне параллель ешқандай сызықтың қиып өтпейтіндігін көреміз. Бұдан адиабаттық өтулерде абсолюттік нөл температурасына жетуге болмайды деген қорытынды шығады.

Үшінші бастамадан пайдалы әсер коэффициенті $\eta = 1$ тең Карноның жылу машинасының болмайтындығы шығады

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

теңдігінен $T_2 \rightarrow 0$ ұмтылғанда $Q \rightarrow 0$ болатындығын көреміз. Яғни $\eta = 1$ болғанда барлық жылу жұмысқа айналуы қажет. Сонда абсолют нөлге жету мүмкін болмайтындығынан, пайдалы әсер коэффициенті бірге тең мәңгілік двигательді жасау мүмкін еместігі шығады.

Кез келген тепе-теңдіктегі үрдістің энтропиясы абсолют нөлге жақындағанда S_0 тұрақты шамаға тең болатындығынан жүйенің энтропиясы температура абсолют нөлге ұмтылғанда температурадан басқа ешбір параметрге тәуелсіз болмайды. Математикалық түрде бұл тұжырым былай жазылады:

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

Мұнда a - жүйенің кез келген характеристикасы.

Есептер мен жаттығулар:

1. Жылу сиымдылығы тұрақты үрдістер политропты деп аталады. P және V айнымалылары арқылы идеал газдың политроптық теңдеуін жазыңдар.

Нұсқау: Термодинамикалық бірінші бастамасы мен Менделлев - Клапейрон теңдеуін пайдаланыңдар.

Жауабы: $PV^n = const, \quad n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$

2. Политроптық үрдістің жұмысын анықтаңдар:

Жауабы: $A = \frac{m}{\mu} \frac{R}{i - \eta} \Delta T$

3. Жылулық ұлғаюдың изоборалық коэффициенті α_p , изотермиялық коэффициенті β_T және көлем тұрақты болғандағы қысымның өзгеруінің термодинамикалық коэффициентінің арасындағы байланысты тағайындаңдар.

Шешуі: анықтамалары бойынша

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T; \quad K_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

кез келген жылулық үрдісте

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp$$

изохоралық үрдісте $dV = 0$, сонда

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dP$$

бұдан
$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{dP_V}{dT_V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ және } \alpha_p = \beta_T K_V \cdot P$$

4. Кез келген қарапайым жүйе үшін C_v және C_p жылу сымдылықтарының арасындағы байланысты анықтандар.

Шешуі: Термодинамиканың бірінші бастамасы бойынша

$$\delta Q = du + pdV$$

немесе

$$CdT = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + pdV$$

Изохоралық үрдіс үшін

$$C_v dT_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_v$$

бұдан

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Изоборалық үрдісте

$$C_p dT_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_p + pdV_p$$

Сонда

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

5. Механикадан біртекті ортада дыбыстың таралу жылдамдығы

$$C = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}}$$

екендігі белгілі. Мұнда ε – серпімділік модулі, ρ – тығыздық. Идеал газдағы дыбыстың жылдамдығын анықтаңдар. Дыбыс таралатын ортаның сиреуі мен қысылуын адиабаттық үрдіс деп есептендер.

11 тарау. Кванттық статистикалық физика

§1. Кванттық жүйелер және олардың қасиеттері

Кванттық механикада микробөлшектердің (электрондар, фотондар т.б.) қасиеттері классикалық механикамен салыстырғанда мүлдем өзгеше болады. Микробөлшектердің кванттық қасиеттерінен олар түзейтін микроскопиялық жүйелердің де қасиеттері өзгереді.

Кванттық жүйелердің мысалы ретінде металдардағы электрондарды, фотондық газды т.б. қарастыруға болады.

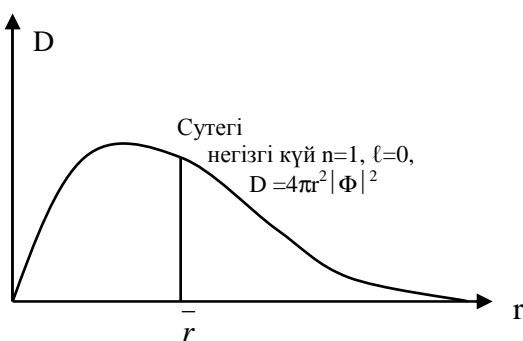
Кванттық механика микробөлшектердің, микрожүйелердің классикалық физика түсіндіре алмаған қасиеттерін ғана қарастырады. Мұндай қасиеттерге микробөлшектердің бөлшек-толқындық дуализмі, кейбір физикалық шамалардың дискреттілігі, спині, т.б. жатады.

Кванттық механикада микробөлшектердің күйін бір мезгілде координаталар мен импульстерді пайдаланып түсіндіру мүмкін емес. Бұл қағида анықталмағандық қатынас деп аталады

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h \text{ немесе } \Delta E \cdot \Delta t \geq h, \quad h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} \quad (1)$$

Бөлшектердің кванттық қасиеті болуынан шығатын тағы бір ерекшелік оларға Гамильтонның канондық теңдеулерін қолдануға болмайды. Классикалық статистикада біз идеал газдармен оған ұқсайтын жүйелерге Гамильтон теңдеуін ешқандай ойланбастан қолдана беретін едік, ал микробөлшектер жүйесін сипаттау үшін бөлшектік – толқындық дуализмді ескеретін жаңа толқындық функция енгізу қажет болады. Микробөлшектердің толқындық қасиетіне сүйеніп олардың $\psi(q_k, \dots, t)$ толқындық функция арқылы күйін сипаттайтын теңдеу – Шредингердің толқындық теңдеуі. ψ - функцияның физикалық мағынасы әлі күнге дейін онша нақты емес, бірақ бұл функция арқылы бөлшектің кеңістіктің әртүрлі нүктелерінде болу ықтималдығын, бөлшек қозғалысын сипаттайтын басқа да шамалардың ықтималдығын оңай есептеп шығаруға болады. Егер толқындық функция үшін $|\psi(q, \dots, t)|^2$ барлық кеңістікте нормалау интегралын енгізсек

$$\int |\psi(q_k, \dots, t)|^2 dv = 1$$



Сурет 1. Сутегі атомындағы электрон

онда $|\psi(q_k, \dots, t)|^2 dv$ – шамасы бөлшектің dv көлемде q_k нүктесінің төңірегінде болу ықтималдығын сипаттайды. Жалпы $\psi(q_k, \dots)$ – функциясы жорымал (комплекс) функция, ал оның модулінің квадраты $|\psi(q_k, \dots, t)|^2$ – ықтималдық тығыздығын береді және ол әр уақытта да оң мәнді болады. Мысалы e_0 - электронның заряды болса, онда $e_0 |\psi(q_k, \dots, t)|^2$ – заряд тығыздығының орта мәні. Шредингер теңдеуі арқылы есептелген графикте (сурет 1). сутегі атомындағы электронның ықтималдық тығыздығы берілген.

Суреттен электрон негізгі уақытын ядроның, яғни протонның төңірегінде өткізетіндігін көреміз. Бірақ аз уақытқа электрон ядроға кез келген қашықтыққа жақындай да, алыстай да алады.

Толқындық механикалық көріністің енгізілуі микрообъектілер қозғалысына байланысты көптеген деректерді түсінуге және атом теориясын алға қарай дамытуға мүмкіндік жасады.

Сонымен микробөлшектерді ықтималдық тұрғыдан сипаттау микродүние физиканың қазіргі физикадағы орнымен маңыздылығын көрсетеді.

Көптеген тәжірибелік деректерден қазіргі физикада кейбір физикалық шамалардың үзілісті, дискретті мәндерге ие болатындығын бақылауға болады. Мысалы, Бор теориясы бойынша сутегі атомындағы электронның энергиясының мәндері үзілісті

$$E = -\frac{m_0 z^2 \ell_0^4}{2\hbar^2 n^2} = -R \frac{z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Квантталған энергиялық деңгейлердің үлестіруі және оларға сәйкес келетін кванттық сандар Шредингер теңдеуін шешу арқылы анықталады. Атом энергияның осы мәніне ие болғанда жүйе орнықты күйде болады.

Энергиямен қатар, импульс моменті, спин, магниттік момент сияқты шамалар да дискретті мәндерге ие болады

Импульс моменті:

$$M^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \ell(\ell + 1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

спин:

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} s(s + 1), \quad S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (3)$$

Сыртқы өрістің бағытына проекцияланған магниттік момент

$$\mu_z = \frac{eh}{4\pi mc} m_z = \mu_A \cdot m_z \quad (4)$$

μ_B – Бор магнетоны, m_z – магниттік кванттық сан.

Кванттық механиканың математикалық аппараты ретінде операторлар алынған.

Бір кванттық күйде барлық кванттық сандары бірдей екі электрон бола алмайды. (Паули қағидасы)

Осы қасиеттердің бәрін де классикалық механика түсіндіре алмады. Сондықтан кванттық механика ілімі пайда болды.

§2. Кванттық жүйелерге статистикалық әдістерді қолдану ерекшеліктері

Квантталған жүйелерге статистикалық әдістің қолдану мақсаты классикалық статистикамен бірдей, яғни бір-бірінен тәуелсіз көп санды жүйелер ансамблінде энергияның үлестіру заңдарын тағайындау. Кванттық жүйелер үшін бұл мақсат осыған дейін қарастырылған статистикалық әдіспен шешіледі. Саны өте көп микробөлшектерден тұратын жүйенің микроскопиялық қасиеттерін оны сипаттайтын физикалық параметрлердің орта мәні арқылы анықтайды. Гиббс әдісі де бұл жағдайда да қарастырылатын жүйелерден статистикалық ансамблдер құрап квантталған жүйелердің негізгі термодинамикалық теңдеулерін қорытып шығаруға мүмкіндік береді.

Бірақ микробөлшектердің кванттық қасиеттерін ескерген жағдайда осы ерекшеліктерге байланысты жалпы статистикалық әдіске кейбір өзгертулер де енгізу қажет болады.

Бірінші, негізгі ерекшелік – квантталған жүйелердің күйін анықтау. Энергияға байланысты микробөлшектің күйі және басқа да қасиеттері кванттық сандар жүйесімен сипатталады, яғни оларды күй параметрлері ретінде қарастыруға болады. Екінші жағынан микробөлшектің күйін жай механикада белгілі бір дәлдікпен анықталатын жалпылама координаталар мен импульстер арқылы бағалайды. Сонымен жүйенің күйі мен күйлердің үлестіруін анықтаудың екі мүмкіндігі бар екендігін көреміз. Оның алғашқысы – жалпылама координаталар мен импульстер әдісін пайдаланбай, бөлшектердің әртүрлі кванттық күйлер бойынша үлестіруімен шектелу. Бұл жүйенің күйін толық және дәл кванттық сипаттау болады. Тек мұнда кей жағдайда кездесетін бір энергиялық деңгейге бірнеше күйлердің сай келуін, яғни кванттық деңгейлердің бөліктену, «азғындалу» құбылысын ескеру қажет. Ал, екінші, классикалық әдіске жақын (квазиклассикалық) жуықтауда кейбір есептерді шешуге жалпылама координаталар мен импульстерді енгізіп, қарапайым фазалық кеңістік әдісін пайдалануға болады.

Бір қарағанда классикалық және кванттық жүйелердің арасындағы алшақтық өте үлкен, оларды сипаттауға ортақ әдісті анықтау мүмкін емес болып көрінеді.

Анықталмағандық қатынастан квантталған жүйелер үшін жалпылама координаталар мен импульстерді бір мезгілде нөлге тең дәлдікпен анықтау мүмкін еместігін, олардың анықталу дәлдіктерінің көбейтіндісінің шамасы Планк тұрақтысы h -қа тең болатындығы белгілі. Егер біз Планк тұрақтысын $h = 0$ деп қабылдасақ онда классикалық жүйелерді, ал $h \neq 0$ болса кванттық жүйелерді аламыз. Кейде h шамасын өте аз, бірақ нөлге тең болмайды деп есептеу қажеттілігі де туатын жағдайлар кездеседі. Ол жоғарыда айтылған квазиклассикалық жуықтау. Бұл жағдайда бір жағынан жүйенің кванттық механикалық қасиеттері ескеріледі, екінші жағынан жүйенің жалпылама координаталары мен импульстер арқылы Гиббстің статистикалық әдісін пайдалануға болады.

Кванттық статистикада фазалық ұяшықтар әдісінің де маңызы зор. Бұл әдіс негізінен әр бір ұяшықтың өлшемдерін анықтау мүмкінділігімен байланысты. Классикалық статистикада Больцман қанша шешуге тырысқанмен элементар фазалық көлемнің, яғни ұяшықтың мөлшерін анықтау мүмкін болмады.

Кванттық статистикада квазиклассикалық жуықтау әдісін пайдаланып фазалық көлем элементінің мөлшерін бағалауға болады. Механикада импульс пен координатаның көбейтіндісі әсер деп аталатын еді. Планктің кванттар теориясында да әсер кванты, яғни кез келген әсер бірнеше еселенген элементар әсерлер шамасымен анықталады деп қабылданған. Бұл қарапайым, элементар әсердің шамасы h -Планк тұрақтысына тең. СИ- жүйесінде h -тың өлшем бірлігі

$$[h] = \text{Дж} \cdot \text{с} = \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Сонымен әсер элементі импульс элементі мен координата элементінің көбейтіндісіне тең және $h/2\pi$ шамасынан кем болмауы қажет

$$\Delta p \cdot \Delta q = \frac{h}{2\pi} \quad (5)$$

Ал $\Delta p \cdot \Delta q$ көбейтіндісі фазалық жазықтықта бір еркіндік дәрежесі бар жүйенің фазалық ұяшығының ауданына тең. Демек (5)- ші қатынас қарапайым жазық ұяшықтың мөлшерін сипаттайды. Бұл қарапайым ұяшықты одан әрі бөліктеу мүмкін емес, себебі h ең кіші әсер. Бұл нәтиженің анықталмағандық қатынаспен сәйкес келетіндігін көреміз

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

Егер жүйенің f еркіндік дәрежесі болса онда μ - кеңістіктегі қарапайым фазаның көлемі

$$\Delta\omega = \Delta q_1 \cdot \Delta q_2 \dots \Delta q_f \cdot \Delta p_1 \cdot \Delta p_2 = h_f \quad (7)$$

Әрбір жұпқа кванттық шарт бойынша

$$\Delta p_k \cdot \Delta q_k = h$$

қатынасы орындалуы қажет. Демек квантталған жүйенің фазалық көлемі

$$\Delta\omega = \Delta q_1 \cdot \Delta p_1 \cdot \Delta q_2 \cdot \Delta p_2 \dots \Delta q_f \cdot \Delta p_f = h^f \quad (8)$$

квазиклассикалық жуықтауда алынған Γ -кеңістікте, N -микробөлшектен тұратын кванттық жүйелердің ансамблі үшін көлем элементі немесе фазалық ұяшықтың көлемі

$$\Delta\Omega = \Delta q_{11} \Delta p_{11} \dots \Delta q_{1N} \cdot \Delta p_{1N} \dots \Delta q_{NN} \cdot \Delta p_{NN} = h^{Nf} \quad (9)$$

егер $F = Nf$ - еркіндік дәрежелерінің жалпы саны болса, онда

$$\Delta\Omega = h^F \quad (10)$$

Сонымен қарапайым әсерді кванттау және анықталмағандық қатынас фазалық кеңістікті қарапайым ұяшықтарға қалай болса солай бөле беруді шектейді. Бұл тұжырым кванттық статистикада фазалық ұяшықтар әдісін квазиклассикалық жуықтауға қолдану ережелерін анықтайды. Біздер енгізген ұяшықтар жүйенің әртүрлі кванттық күйлеріне сәйкес келеді. Статистиканың көптеген есептерін шешу үшін жүйенің жекеленген ұяшықтары бойынша үлестіруінен энергия бойынша үлестіруге ауысу қажет.

Кванттық жүйелерде физикалық шамалардың орта мәндері ғана қарастырылатындықтан физикалық кеңістіктер бойынша алынған интегралдарды қосындыға ауыстырамыз. Мысалы, күй интегралын

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(x,a)}{kT}} (dx)^{BN}$$

қосындыға ауыстырасақ, онда

$$Z = \sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (11)$$

Тұйықталған жүйенің еркін энергиясы, T температура мен V -көлемнің арасындағы байланыс

$$\psi = -kT \ln Z \quad (12)$$

$w(E)$ - классикалық үлестіру функциясының орнына

$$\psi_i = (E_i) = \text{const} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (13)$$

Бұл үлестірудің нормалау шарты

$$\sum_{i=1}^{\infty} W_i(E_i) = \text{const} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{kT}} = 1 \quad (14)$$

сонда нормаланған үлестіру

$$W_i(E_i) = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} \quad (15)$$

Осы жағдайда энергияның орта мәні

$$\bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (16)$$

Кванттық статистикада энтропия ұғымының анықтамасы да өзгереді. Егер бұрын энтропия жүйенің фазалық кеңістігінен алынған логарифм ретінде болса, енді энтропия жүйенің күйлерінің санынан алынған логарифм:

$$S = k \ln W_T \quad (17)$$

Мұндай жолмен алынған энтропия сонымен қатар термодинамиканың үшінші бастамасына да сәйкес келеді. Температура төмендеген сайын жүйе төменгі энергиялық деңгейлерге қарай түсе бастайды. Ал жүйе энергиясы ең төмен энергиялық деңгейде орналасқанда оның энтропиясы нөлге тең болады, себебі бұл жағдайда ықтималдық $W = 1$, бұдан

$$S = k \ln W_T = k \cdot \ln 1 = 0 \quad (18)$$

Кванттық статистикада фазалық кеңістіктегі жүйенің бір күйіне нүкте емес, фазалық кеңістіктің минимал көлемі сәйкес келеді. N бөлшектен тұратын жүйе үшін минимал көлем $\Gamma_{min} = h^{3N}$. Бұл нәтиже (9,10)-шы қатынастар бойынша $3N$ жалпылама координаталар мен импульстер үшін кванттық анықталмағандық қатынастың салдары болып табылады

$$\Gamma = (\Delta p_1 \cdot \Delta q_1) (\Delta p_2 \cdot \Delta q_2) \dots (\Delta p_{3N} \cdot \Delta q_{3N}) \geq h^{3N} \quad (19)$$

Демек, кез келген N бөлшектен құралатын фазалық кеңістіктің Γ көлемі $\frac{\Gamma}{h^{3N}}$ кванттық күйден тұрады.

Сонымен қатар, кванттық статистикада бірдей бөлшектердің ажыратылмау қағидасы бойынша бөлшектердің орындарын ауыстырғаннан жаңа күйлер пайда болмайды. Сондықтан кванттық жүйелердің саны $N!$ Есе кемиді, Γ фазалық көлемде күйлер болады. Оның үстіне кванттық $\frac{\Gamma}{h^{3N} \cdot N!}$ күйлер спиннің бағытталуына да байланысты болады. Бұл жағдайда кванттық

күйлердің саны $(2s+1)$ есе артады. Сонымен Γ көлемдегі кванттық күйлердің саны $\frac{\Gamma(2s+1)}{h^{3N} \cdot N!}$ шамасынан артық болмайды

§3. Больцманның ұяшықтар әдісі

Көп бөлшектерден тұратын жүйелерді Гиббс әдісінен басқа Больцманның ұяшықтар әдісін пайдаланып та сипаттауға болады. Бұл әдіс тепе-теңдік күйге энтропияның максимум мәні сәйкес келеді деген Больцман қағидасына негізделген.

V көлемдегі толық энергиясы U , N бөлшектер жүйесін қарастырайық. Осы жүйеге сәйкес келетін фазалық көлемді энергиялары $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$ болатын m ұяшыққа бөлейік. Бөлшектер ұяшықтарға $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_m$ тығыздықпен орналассын, мұнда n_i - i - іші ұяшықтағы бөлшектер саны. Микрокүйлердің толық саны, яғни N бөлшектердің m ұяшықтарда үлестіру әдісі

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_m!} \quad (20)$$

осы өрнекті логарифмдейік

$$\ln W = \ln N! - \sum_{i=1}^m \ln(n_i!)$$

және Стирлинг өрнегін пайдалансақ

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i \quad (21)$$

ұяшықтардағы бөлшектер саны n_i энергиямен бөлшектер санының тұрақтылығы шартын қанағаттандыруы керек

$$N - \sum_{i=1}^m n_i = \text{const} \quad (22)$$

$$U = \sum_{i=1}^m n_i \varepsilon_i = \text{const} \quad (23)$$

(15,16,17) – ші теңдеулердегі вариация әдісін қолдансақ, онда

$$\delta \ln W = - \sum_{i=1}^m (\ln n_i + 1) \delta n_i \approx - \sum_{i=1}^m \ln n_i \delta n_i$$

$$\sum_{i=1}^m \delta n_i = 0 \quad \text{және} \quad \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \delta n_i = 0$$

Соңғы теңдеулерді анықталмаған α және β сандарына көбейтіп үш теңдікті қосайық

$$\delta \ln W = - \sum_{i=1}^m (\ln n_i + 1) \delta n_i \approx - \sum_{i=1}^m \ln n_i \delta n_i$$

Мынадай шарт орындалса ықтималдық максимум мәнге ие болатындығы белгілі

$$\sum_{i=1}^m (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta n_i = 0$$

барлық δn_i – ді тәуелсіз деп есептеп, δn_k – дан басқалары нөлге тең есептесек

$$n_k = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} \quad (24)$$

(16) – шы теңдеуден α - тұрақтысының мәнін анықтауға болады

$$N = \sum_{i=1}^m n_i = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^m e^{-\beta \varepsilon_i} = const \quad (25)$$

$\sum_{i=1}^m e^{-\beta \varepsilon_i}$ шамасын Z - пен белгілесек, онда α - тұрақтысы

$$\alpha = \ln \frac{Z}{N} \quad (26)$$

§4. Кванттық жүйелердің статистикасы.

Статистикалық физиканың көптеген есептерін шешу үшін жүйенің мүмкін күйлерінің үлестірілуін білу қажет.

Классикалық статистикалық физиканың негізгі үлестірулері

1) Гиббс үлестіруі 2) Максвелл – Больцман үлестіруі еді.

Гиббс үлестіруін кванттық жүйелерге жалпылау үшін фазалық кеңістіктің s^{3N} – минимум көлемі ұғымын енгіземіз.

Кванттық статистика жағдайында айырмашылығы энергияның мәндеріне байланысты болатын ұяшықтарға бөлу жүйенің дискретті энергиялық деңгейлері болатындығын көрсетеді.

Кванттық жүйенің мүмкін мәндерінің энергиялары $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$ болсын. Осы жүйені энергиясы ε_i болатын күйде табу ықтималдығы қандай? Бұл сұраққа жауап беру үшін энергияның меншікті мәндерінің спектрі $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$ болатын, жылулық тепе-теңдіктегі көп санды жүйелерді қарастырайық. Сонда энергиясы ε_i болатын жүйелердің саны энергиясы ε_i күйлердің термодинамикалық ықтималдылығын береді.

Кванттық статистикада үш статистика қарастырылады: Максвелл–Больцман статистикасында бөлшектер ажыратылады, олар әртүрлі, ал энергия спектрі дискретті де, үзіліссіз болуы мүмкін деп қарастырылады.

Бозе-Эйнштейн статистикасында бөлшектер ажыратылмайды, энергия дискретті мәндерге ие болады, ал Ферми –Дирак статистикасында қосымша Паули қағидасы ескеріледі.

Үш статистиканың арасындағы айырмашылықтарды екі бөлшектің мүмкін күйлерін есептегенде оңай түсінуге болады.

Максвелл – Больцман статистикасы, бөлшектер ажыратылады	Бозе- Эйнштейн стат-сы, бөлшек-р ажы-майды	Ф-Д статсы, бөлшек-р ажы-майды																
<table border="1"><tr><td><i>ав</i></td><td>-</td></tr><tr><td>-</td><td><i>ав</i></td></tr><tr><td><i>а</i></td><td><i>в</i></td></tr><tr><td><i>в</i></td><td><i>а</i></td></tr></table>	<i>ав</i>	-	-	<i>ав</i>	<i>а</i>	<i>в</i>	<i>в</i>	<i>а</i>	<table border="1"><tr><td><i>аа</i></td><td>-</td></tr><tr><td>-</td><td><i>аа</i></td></tr><tr><td><i>а</i></td><td><i>а</i></td></tr></table>	<i>аа</i>	-	-	<i>аа</i>	<i>а</i>	<i>а</i>	<table border="1"><tr><td><i>а</i></td><td><i>а</i></td></tr></table>	<i>а</i>	<i>а</i>
<i>ав</i>	-																	
-	<i>ав</i>																	
<i>а</i>	<i>в</i>																	
<i>в</i>	<i>а</i>																	
<i>аа</i>	-																	
-	<i>аа</i>																	
<i>а</i>	<i>а</i>																	
<i>а</i>	<i>а</i>																	

Бозе – Эйнштейн статистикасына бағынатын кванттық күйлер симметриялы толқындық функциямен сипатталады. Мұндай жүйелер ажыратылмайды, әрбір күйде кез келген санды бөлшектер бола алады.

Энергиясы ε_i Z_i күйдегі санды n_i жүйелерді қарастырайық.

Ажырамайтын n_i күйлерді ұяшықтарға бөлу мынадай өрнекпен анықталады.

$$W_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i!(z_i - 1)!} \quad (27)$$

Бұл үлестіру берілген n_i және Z_i күйлердің мүмкін санын анықтайды. Ал басқа n_k және z_k сандар үшін күйлердің саны да басқа болады

$$W = \prod W_i = \prod \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i!(z_i - 1)!} \quad (28)$$

Бұл өрнекті логарифмдесек

$$\ln W = \sum_i [(n_i + z_i - 1)!] - \sum_i \ln(n_i!) - \sum_i \ln[(z_i - 1)!] \quad (29)$$

Және n_i, z_i параметрлерінің үлкен мәндері үшін Стирлинг өрнегін пайдалансақ

$$\ln W = \sum_i (n_i + z_i) \ln(n_i + z_i) - \sum_i n_i \ln n_i - \sum_i z_i \ln z_i \quad (30)$$

(24) –ші вариациялық өрнекпен (16) және (17) –ші өрнектерді қоссақ

$$\delta \ln W = \sum_i \left[\ln \left(\frac{n_i + z_i}{n_i} \right) - \alpha + \beta \varepsilon_i \right] \delta n_i \quad (31)$$

δn_i мәнінен басқа вариациялардың барлығын нөлге тең деп алсақ

$$\ln \frac{n_i + z_i}{n_i} - \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \quad (32)$$

Сонымен, жүйенің мүмкін күйлерінің саны W максимум болатын тепе-теңдік күйде энергиясы ε_i , z_i ұяшықтағы күйлер саны

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (33)$$

(27) – ші өрнек Бозе – Эйнштейн статистикасындағы бөлшектердің энергия бойынша үлестірілуін сипаттайтын функция. α - тұрақтысы нормалау шартынан анықталады, ал $\beta = -\frac{1}{kT}$

Енді Паули қағидасын қанағаттандыратын Ферми-Дирак статистикасын қарастырайық. Бұл жағдайда бір кванттық күйде бірден артық бөлшек бола алмайды, яғни $z_i \geq n_i$ сонда n_i жүйенің z_i ұяшықтарда орналу мүмкіндіктерінің саны

$$W_i = \frac{z_i!}{(z_i - n_i)! n_i!} \quad (34)$$

Ал жүйелер мен ұяшықтар саны кез келген болғанда мүмкін күйлерінің саны

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{z_i!}{n_i!(z_i - n_i)!} \quad (35)$$

күйлер саны логарифмінің вариациясы

$$\delta \ln W = \sum_i i [\ln(z_i - n_i) + 1] \delta n_i - \sum_i \ln n_i \delta n_i \quad (36)$$

бұл вариацияны (15) және (16) – шы вариациялармен қоссақ және нольге теңестірсек

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{z_i - n_i}{n_i} \right) - \alpha + \beta \cdot \varepsilon_i \right] \delta n_i = 0 \quad (37)$$

ал δn_i нольге тең болмайтындықтан

$$\ln \frac{z_i - n_i}{n_i} - \alpha + \beta \cdot \varepsilon_i = 0 \quad (38)$$

бұдан

$$n_i = \frac{z_i}{e^{+\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (39)$$

ал үлестіру функциясы

$$f(\varepsilon_i) = \frac{n_i}{z_i} = \frac{1}{e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (40)$$

Есептер мен жаттығулар

1. Кванттық $\bar{n}_2 \approx e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}$ үлестіруінің классикалық статистика жағдайында Максвелл – Больцман үлестіруіне ауысатындығын дәлелдеңдер.

Шешуі: Алдымен $\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \gg 1$ шарты орындалады деп аламыз. Сонда ғана жоғарыдағы кванттық үлестіру өрнегін қолдануға болады және

$$dn(\varepsilon) = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} d\xi$$

қатынасы дұрыс болғаны.

Ал химиялық потенциал

$$dn(\xi) = \frac{N}{\xi V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} d\xi(\varepsilon)$$

бір атомды идеал газ үшін $\xi = 1$, $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, ал

$$d\xi = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}$$

импульсінің құраушылары p_x, p_y, p_z бөлшекті x, y, z нүктесінде табу ықтималдығы

$$dW = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{\frac{p^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

бұл Максвелл – Больцман үлестіруі.

2. Бозе – Эйнштейн және Ферми – Дирак үлестірулері үшін β тұрақтысын анықтаңдар.
Шешуі: Больцман анықтамасы бойынша энтропияны мынадай түрде жазалық:

$$\zeta = k \ln W$$

бұдан

$$\frac{\zeta}{K} = \sum_i \left[n_i (\alpha - \beta \epsilon_i) + z_i \ln \frac{e^{\alpha - \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha - \beta \epsilon_i} \pm 1} \right]$$

Мынадай термодинамикалық қатынасты $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial U} \right)_T = \frac{1}{T}$ пайдалансақ

$$\frac{\partial \zeta}{\partial U} = -k\beta = \frac{1}{T}$$

Сонда

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

3. Спиндері жартылай бүтін санға тең бөлшектердің толқындық функцияларының антисимметриялы болатындығынан Паули қағидасын шығаруға болатындығын көрсетіңдер.
4. η бірінен-бірі айырылмайтын объектілерді нөмірленген z ұяшыққа орналастырудың мүмкін санын анықтаңдар.

$$\text{Жауабы: } W = \frac{(n+z-1)!}{n!(z-1)!}$$

5. 4-ші есепті бір ұяшыққа бір объекіден артық орналастыруға ($z \geq n$) болмайтын жағдайға шешіңдер.

$$\text{Жауабы: } W = \frac{z!}{(z-n)!n!}$$

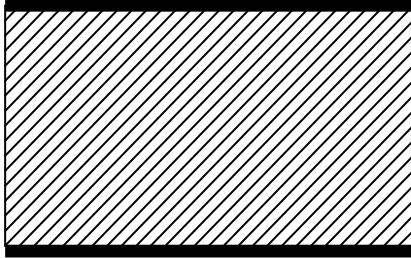
Нұсқау:

$$\epsilon_{ad} = \frac{1}{\beta_{ad}} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ad}$$

$$\text{Жауабы: } C = \sqrt{\frac{\wp RT}{\mu}}; \wp = \frac{C_p}{C_v}$$

6. Қозғалуы нәтижесінде электр өрісі туатын зарядпен байланысты диэлектриктің полярлануының қарапайым жұмысын табыңдар.

Шешуі: Астарларының арасы диэлектрикпен толтырылған жазық конденсатордан тұратын жүйені қарастырайық (сурет).



Астарларды өткізбей жалғастырып шексіз аз dq зарядтың бір астардан екіншісіне өтуіне мүмкіндік жасайық. Осы жағдайды зарядтың орын ауыстыруында жасалатын жұмыс.

$$\delta A = -\Delta\phi dq$$

мұндағы $\Delta\phi = E \cdot \ell$. E – өрістің кернеулігі, ℓ – астарлардың ара қашықтығы. Конденсатордың заряды q , астарлардың ауданы S болсын. Сонда электрлік индукция

$$D = \delta = \frac{q}{S}$$

бұдан

$$\delta A = -\ell S E dD$$

диэлектрдің көлем бірлігінде істелетін жұмыс

$$\delta A^1 = -E dD$$

7. Ыссы және суық сулардың бірдей массаларын араластырғанда энтропияның артатынын көрсетіңдер. Судың жылу сиымдылығын тұрақты деп қабылдаңдар.
8. Бір текті электр өрісіндегі диэлектрик жүйесі үшін негізгі термодинамикалық теңдікті жазыңдар.

12 тарау. Жекеленген кванттық жүйелер

§ 1. Кванттық осциллятор және кванттық ротатор

Кванттық статистиканы айқын қолдануға болатын мысалдардың бірі - сызықтық осциллятор жайындағы кванттық механикалық есеп. Осы есепті шешу барысында Шредингер теңдеуін кванттық механикалық мәселелерге қалай қолдануға болатындығын көруге және кейбір маңызды нәтижелерді алуға болады.

Квазисерпимді күштің әсерінен тербеліске ұшырайтын зарядталған материалдық нүктені осциллятор деп атайды. Ал кванттық осциллятор ретінде тербеліс жиілігі

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

энергиялары

$$E_{кин} = \frac{p^2}{2m} \quad \text{және} \quad U_{пот} = \frac{kq}{2}$$

өрнектерімен анықталатын нүктені қабылдайды.

Классикалық теорияда энергия еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіріледі және әрбір еркіндік дәрежесіне $kT/2$ – кинетикалық энергия сәйкес келеді. Егер осциллятор сызықтық болса, оның \bar{E} – орташа кинетикалық энергиясы $\bar{U}_{пот}$ – орташа потенциалық энергияға тең, ал толық энергия осы энергиялардың қосындысына, яғни kT -ға тең болады.

Кванттық механикада осциллятор есебін шешу үшін Шредингер теңдеуі қолданылады:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Гамильтон операторын сызықтық гармоникалық осциллятор үшін жазылған кинетикалық және потенциалық энергия операторларымен алмастырсақ, төмендегідей түрде жазылған Шредингер теңдеуіне келеміз:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} + m\nu_0^2 2\pi^2 q^2 \Psi(q) = E\Psi \quad (3)$$

Белгілеулер енгізейік: $\zeta = \frac{q}{q_0}, q_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\hbar}{m\nu_0}}$ және $\lambda = \frac{2E}{\hbar\nu_0}$.

Сонда (3)-ші теңдеу мынадай қарапайым түрге ауысады:

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\Psi = 0 \quad (4)$$

Бұл теңдеудің шешуі:

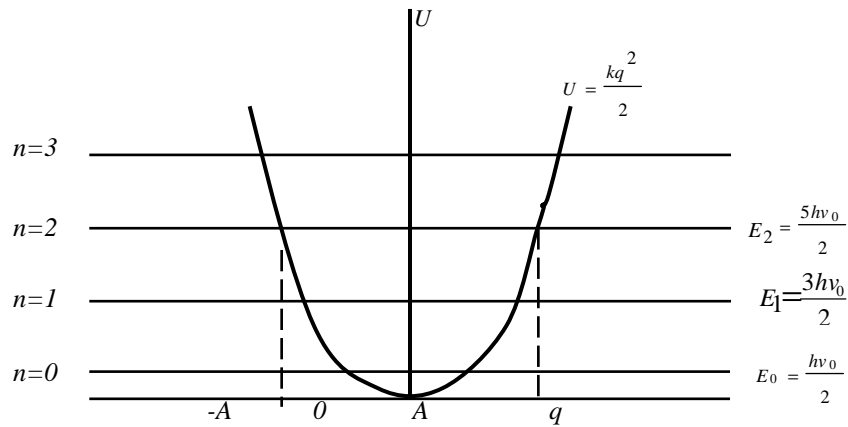
$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi \cdot \Psi^* dq = 1$$

$\Psi(q)$ толқындық функциясы нормалау шартын қанағаттандыруы қажет. (4)-ші теңдеудің мұндай шешуі x параметрінің тек мынадай мәндерінде ғана болатындығы тағайындалған:

$$E_n = \hbar\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

Тек осы мәндерде ғана гармоникалық осциллятордың толық энергиясы дискретті меншікті мәндерге ие болады:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$



Сурет 1. Кванттық осциллятордың энергиялық деңгейлері.

1-ші суретте кванттық осциллятордың энергиялық деңгейлері көрсетілген. Кванттық талдау гармоникалық осциллятордың нольге тең деңгейдің энергиясының нольге емес, одан өзгеше $\frac{h\nu_0}{2}$ мәніне тең екендігін береді. Нольдік энергияға температура төмендегенде жоғалмайтын нольдік тербелістер сәйкес келеді. Яғни кванттық осциллятор температура төмендегенде де нольдік энергияның болуына байланысты тыныштық күйде тұрмайды.

Тәжірибеде тербелістің нольдік энергиясының бар екендігін жарықтың температурасы абсолют нөлге жуық кристалдарда шашырауын бақылау нәтижесінде тағайындауға болады.

Осциллятор есебін шешу барысында оның энергиясының меншікті мәндерімен қатар Эрмит-Чебышев полиномы арқылы сипатталатын меншікті функцияларды да табуға болады:

$$\Psi_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$$

мұндағы

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{\xi^2} \cdot \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

графикте көрсетілген $n=0,1,2$ күйлер үшін меншікті функциялар

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{\xi^2}{2}}, & \Psi_1 &= 2(4\pi)^{-\frac{1}{4}} \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ \Psi_2 &= (64\pi)^{-\frac{1}{4}} (4\xi^2 - 2) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \end{aligned} \quad (6)$$

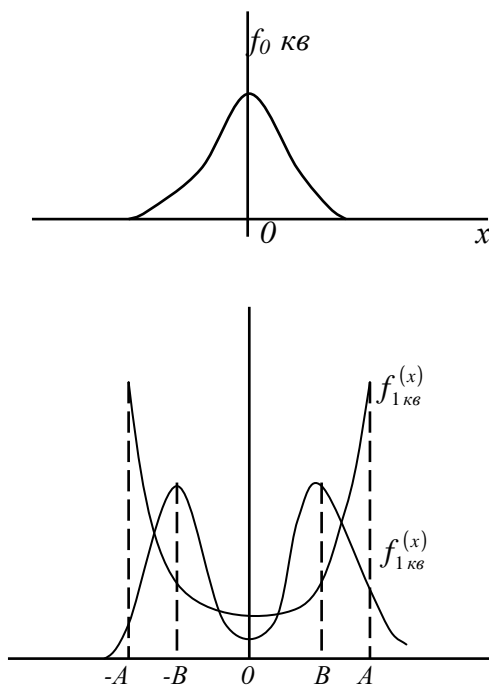
Бөлшектің тербеліс сызығының бойымен белгілі бір орында болуының ықтималдығын анықтайық. Классикалық түсінік бойынша энергиясы E гармоникалық осциллятор $+A$ және $-A$ нүктелерінің арасында тербеледі. Тербеліс синусоидалық заңмен $q = q_0 \sin(2\pi\nu_0 t)$ болатындықтан, осциллятордың q және dq кесіндісінің аралығында болу ықтималдығы осциллятордың осы кесіндіні өту уақытының тербеліс периодының жартысына қатынасымен анықталады. Бұл жағдай үшін ықтималдықтың үлестіру функциясы:

$$f_{кв}(q) = \frac{1}{\pi\sqrt{q_0^2 - q^2}} \quad (7)$$

Ал кванттық механикада осциллятор үшін үлестіру тығыздығы $dW_{кв} = \Psi \cdot \Psi^* dq$, яғни

$$f_{кв}(q) = \Psi \cdot \Psi^* = |\Psi(q)|^2 \quad (8)$$

Тербеліс энергиялары өзгермелі жағдайда әртүрлі толқындық функциялар жазу қажет болады. Нольдік және біркелкі күйлер үшін классикалық және кванттық нәтижелер 2-ші суретте келтірілген.



Сурет 2. Кванттық және классикалық осцилляторлардың ықтималдық тығыздықтары

Кванттық түсініктер бойынша осцилляторды $-\infty$ тен $+\infty$ аралығына созылған түзу сызықтың кез келген нүктесінде табуға болады.

Сонымен сызықтық осцилляторды кванттық теория тұрғысынан қарастыру классикалық физикадан өзгеше, тәжірибе дәлелденген жаңа нәтижелерді береді. Осциллятормен қатар кванттық механикада қатаң ротатор есебін қарастырады.

Қатаң ротатор деп шеңбер бойымен айналатын материалдық нүктені айтады. Классикалық физикада мұндай дененің айналыс энергиясы:

$$E_{айн} = \frac{mv^2}{2} = \frac{mr^2\omega^2}{2} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{M^2}{J} \quad (9)$$

Кванттық механикада импульс моментінің орнына оған сәйкес келетін оператор пайдаланылады. Бұл оператордың меншікті мәні

$$M^2 = \frac{h^2\ell(\ell+1)}{8\pi^2J} \quad (10)$$

мұндағы $\ell = 0,1,2,\dots$ орбиталық сан. (10) -шы қатынасты пайдалансақ кванттық ротатордың дискретті энергиялық спектрі

$$E_e = \frac{h^2\ell(\ell+1)}{8\pi^2J} \quad (11)$$

Бұл өрнектен кванттық механикада айналмалы қозғалыстағы зарядталған бөлшектің энергиясы тек үзілісті мәндерге ие болады деген тұжырымға келеміз. Бірақ сызықтық осциллятордан айырмашылығы кванттық ротатордың E_e энергиясына бір емес, бірнеше, $(2\ell+1)$ толқындық функциялар сәйкес келеді.

ℓ орбиталық кванттық санның мәні артқан сайын ротатордың энергиялық деңгейлерінің ара қашықтығы да ұлғаяды.

$$\Delta E_{e, e-1} = \frac{h^2}{4\pi^2 J} \ell$$

§ 2. Күйлердің қосындысы жәе осциллятор мен ротатордан тұратын жүйелердің ішкі энергиясы

Саны N осцилляторлар мен ротаторлардан тұратын идеал жүйенің күйлерінің қосындысы мен ішкі энергиясын анықтайық. Жалпы осының алдында қарастырған сызықтық осциллятор мен ротатордың кванттық моделдерін қазіргі физикада нақты молекулалар мен атомдардың жуықталған үлгісі ретінде қабылдайды. Бұл моделдерді еркін бөлшектер мен физикалық денені құрайтын бөлшектер үшін де пайдалануға болады.

Кез келген бөліктенбеген әртүрлі n кванттық күйлерде бола алатын бір осциллятордың статистикалық қосындысын (күйлері бойынша қосындысын) табалық. Нөлдік энергия осциллятордың табиғатына жататындықтан энергияның бастапқы мәні ретінде осы мәнді алайық. Сонда әртүрлі күйлердің энергиясы

$$E_e = h\nu_0 \cdot n \quad (12)$$

Осциллятор үшін күйлердің қосындысы

$$Z_{ocu} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_0}{kT} n} \quad (13)$$

Осциллятор күйінің статистикалық салмағы бірге тең. (13) - ші өрнектің оң жағы шексіз азаятын геометриялық прогресс екендігін ескеріп күйлердің қосындысын есептейік. Шексіз кемитін геометриялық прогрессия үшін мүшелерінің қосындысы $S = \frac{a}{1-q}$ болғандықтан

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}} \quad (14)$$

немесе

$$Z = \frac{e^{\frac{h\nu_0}{kT}}}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} \quad (15)$$

Ал егер осциллятордың орташа энергиясын анықтасақ

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z}$$

Бұл бөлшектің алымында $\left(-\frac{1}{kT}\right)$ параметрі бойынша бөлімнен алынған туынды орналасқан, сондықтан

$$\bar{E} = \frac{\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} Z}{Z} = \frac{kT^2}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} \quad (16)$$

(16)-шы өрнектен төменгі температураларда ($T \rightarrow 0$) орташа энергияның нольге ұмтылатындығын көреміз, ал жоғары температураларда $\left(T \gg T_x = \frac{h\nu_0}{k}\right)$ орташа энергия kT -ға, яғни классикалық мәнге тең болады.

Бір осцилляторға сәйкес келетін C_v жылу сыйымдылықты мына өрнектен есептейді:

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_v$$

$T \rightarrow 0$ жағдайында жылу сыйымдылық нольге, ал жоғары температурада классикалық мәнге тең болады.

Үш өлшемді осциллятор үшін энергия аддитивті функция және үш еркіндік дәрежесі бойынша үш тәуелсіз қозғалыстан құралады:

$$E = h\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + h\nu_2 \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) + h\nu_3 \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \quad (17)$$

Егер жүйе тербеліс жиіліктері бірдей ν_0 болатын N тәуелсіз осцилляторлардан тұрса, онда орташа энергия мен жылу сыйымдылықты (16)-шы өрнектен N есе артық болады. Ал осцилляторлардың тербеліс жиіліктері әртүрлі жағдайда оларды қосындыда ескеру қажет.

Бір осциллятор үшін (15)-ші күйлер қосындысы белгілі болса, N осциллятордан тұратын жүйенің термодинамикалық функциясын анықтауға болады. N осцилляторлар жүйесінің орташа энергиясы $\bar{E} \cdot N$ осы жүйенің U ішкі энергиясына тең.

ℓ – ші күйдің энергиясы

$$E_\ell = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \ell(\ell+1)$$

болатын ротатордың күйлерінің қосындысын табалық. Ротатордың кез келген күйі $2(\ell+1)$ қосымша күйлерге бөліктенетін болғандықтан күйлер бойынша қосынды

$$Z_{pom} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{E_\ell}{kT}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{h^2 \ell(\ell+1)}{8\pi^2 JkT}} \quad (18)$$

өте төмен температуралар мен J – инерция моментінің аз мәндерінде бұл қосынды екі мүшеден тұрады:

$$T \rightarrow 0 \quad z_{pom} \approx 3e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 JkT}} + 1 \quad (19)$$

ал жоғары температураларда $\left(T \gg T_x = \frac{h^2}{8\pi^2 kJ} \right)$ ротатордың энергиясының үлестіруі үзіліссіз болады.

Бұл жағдайда (18)-ші қосындыны интегралға ауыстыруға болады:

$$Z_{\text{пот}} = \sum_0^{\infty} (2\ell + 1) e^{-\frac{h^2 \ell(\ell+1)}{8\pi^2 JkT}} d\ell = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \ell \frac{T_x}{T} \ell(\ell+1) d\ell \quad (20)$$

жаңа айнымалы енгізейік: $x = \ell(\ell + 1) \frac{T_x}{T}$ және $dx = (2\ell + 1) \frac{T_x}{T}$ сонда интегралдау нәтижесінде

$$Z_{\text{пот}} \frac{T}{T_x} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{T_x} \left(-e^{-x} \right) \Big|_0^{\infty} \frac{T}{T_x} = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2} \quad (21)$$

Температураның аралық мәндері үшін ротатордың айналмалы күйлерінің қосындысы күрделі өрнекке - ротатордың күйлері бойынша қосындысы белгілі болса, оның орташа энергиясын анықтауда қиынға соқпайды:

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln z_{\text{пот}}}{\partial T} \quad (22)$$

Бұл өрнек шектік $T \rightarrow 0$ жағдайында температурадан тәуелсіз, яғни өте төмен температурада ротатордың айналмалы жылу сымдылығы нөлге тең. Жоғары температураларда ротатордың орташа энергиясы kT -ға, ал айналмалы қозғалысқа тәуелді жылу сымдылықтың мәні k -ға тең.

Екі атомды қарапайым молекуланы бір мезгілде кванттық осциллятор мен кванттық ротатордың жиыны деп қабылдауға болады. Молекуланың мұндай үлгісі үшін күйлердің қосындысы

$$z = z_{\text{осц}} \cdot z_{\text{пот}} \quad (23)$$

§3. Газдардың жылу сымдылығы. Сипаттамалық температуралар.

Газдардың жылу сымдылығын кванттық статистика тұрғысынан талдау үшін мысал ретінде екі атомды газдың бір молін қарастырайық. Бұл жағдайда газдың ішкі энергиясы молекулалардың ілгерілемелі, айналмалы және тербелмелі қозғалыстары сонымен қатар электрондық қабықша мен ядро энергиясының қосындысына тең болады.

$$U = U_{\text{илг}} + U_{\text{айн}} + U_{\text{терб}} + U_{\text{эл}} + U_{\text{яд}} \quad (24)$$

Ал жалпы жылу сымдылық осы энергияларға сәйкес келетін жылу сымдылықтарының қосындысына тең:

$$C_v = C_{\text{илг}} + C_{\text{айн}} + C_{\text{терб}} + C_{\text{эл}} + C_{\text{яд}} \quad (25)$$

Осы қосындыға кіретін әрбір жылу сымдылықты есептейік. Ілгерілемелі қозғалысқа қатысты жылу сымдылық классикалық физикадағыдай ілгерілемелі энергияның мәнімен анықталады:

$$U = \frac{3}{2} kTN_0$$

Сонда ілгерілемелі қозғалыстың жылу сымдылығы

$$C_{\text{ин}} = \frac{3}{2} R \quad (26)$$

Классикалық физика нәтижеснің кванттық теорияға сәйкес келу себебі газ молекулаларының ілгерілемелі қозғалысының энергиясының спектрінің үзіліссіз болуында.

Әрбір молекуланы кванттық ротатор деп есептеп, айналмалы қозғалысқа тәуелді жылу сиымдылықты есептейік.

Ротатордың күйлері бойынша қосындысын екі шектік жағдайда қарастырамыз.

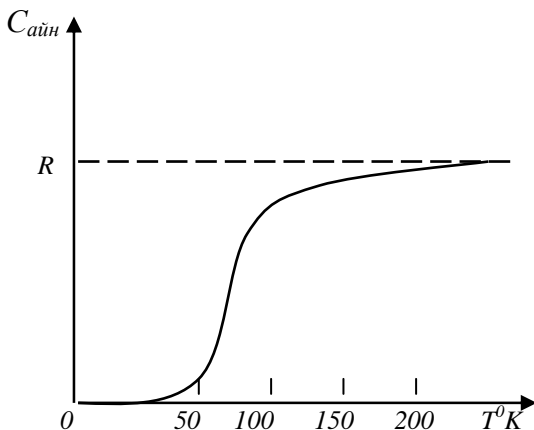
Өте төмен температураларда: $T \rightarrow 0$. Осы жағдайда күйлердің қосындысы

$$Z = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}$$

ал ішкі энергия

$$U_{\text{аін}} = \frac{N_0 k T^2 3h^2}{8\pi^2 k J T^2} e^{\frac{h^2}{8\pi^2 k J T}} = \text{conste} \frac{h^2}{8\pi^2 k J T}$$

қатынастарымен анықталады.



Сурет 3. H_2 молекуласының айналмалы жылу сиымдылығының температура бойынша өзгерісі

Сонымен, абсолют ноль температурасына жақындаған сайын ішкі энергия асимптотикалық түрде нольге ұмтылады, яғни температураға тәуелді болмайды. Бұл тұжырым термодинамиканың үшінші бастамасымен сәйкес келеді.

2. Өте жоғары температуралар: $T \rightarrow \infty$. Бұл жағдайда

$$Z = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}$$

ал ішкі энергия

$$U_{\text{аін}} = N_0 k T^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = N_0 k T \quad (28)$$

Сонда газдың бір молінің жылу сиымдылығы

$$C_{\text{аін}} = R \quad (29)$$

Сутегі молекуласының айналмалы қозғалысының жылу сиымдылығының температура бойынша өзгерісі 3-суретте келтірілген. Суреттен температураның сипаттамалық деп аталатын

$T_x = \frac{h^2}{8\pi^2 J_k}$ мәнінде екі шектік жағдайды бір-біріне жақындатуға болатындығын көреміз (сутегі

молекуласы үшін сипаттамалық температура шамамен 95^0K). Сонда жоғарыда талданған шектік жағдайлар сипаттамалық температураның $T \ll T_x$ және $T \gg T_x$ мәндерінде орындалады.

$T \gg T_x$ шартында кванттық эффектiлер байқалмайды, сондықтан классикалық түсiнiктердi пайдалаа беруге болады (екi атомды молекуланың айналмалы қозғалысының жылу сиймдылығының классикалық мәнi R -ге тең).

Анықтамасы бойынша сипаттамалық температура молекуланың инерция моментiне керi пропорционал. Сондықтан ең жеңiл сутегi молекуласының сипаттамалық температурасы басқа денелерге қарағанда ең жоғарысы. Молекуланың айналмалы қозғалысындағы кванттық эффектiлер температура Кельвин шкаласы бойынша ондаған градустан жоғары болғанда ғана бiлiне бастайды. Жылу сиймдылыққа тербелмелi қозғалыс қосатын үлесiн ескеру үшiн әрбiр молекуланы кванттық осциллятор ретiнде қарастырамыз. Сонда газдың әр молекуласы тұрақты ν_0 жиiлiкпен тербеледi деп есептесек бiр моль газдың iшкi энергиясы

$$U_{терб} = \frac{N_0 \nu_0 h}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} = N_0 kT \quad (30)$$

жоғарыдағыдай сипаттамалық температура ұғымын енгiзсек $T_x \frac{h\nu_0}{k}$ онда iшкi энергия

$$U_{терб} = \frac{kN_0 T_x}{e^{\frac{T_x}{T}} - 1} \quad (31)$$

бұдан тербелмелi қозғалыстың жылу сиймдылығы

$$C_{терб} = \frac{kN_0 \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 e^{\left(\frac{T}{T_c}\right)} \left(\frac{T}{T_c}\right)}{\left(e^{\left(\frac{T_c}{T}\right)} - 1\right)^2} \quad (32)$$

бұл өрнектен өте төменгi температуралар $T \ll T_x$ үшiн $C_v = 0$ болатындығын көреміз. Бұл жағдайда газдың барлық молекулаларының тербелiсi нольдiк деңгейде болады.

Ал, жоғары температуралардағы ($T \gg T_c$) жылу сиймдылықтың мәнi

$$C_{терб} = kN_0 = R \quad (33)$$

температураның жоғары ($T \gg T_x$) мәндерiнде жылу сиймдылықтың мәнi классикалық мәнге тең болатындығын, яғни кванттық эффектiлердiң байқалмайтындығын көреміз.

Табл. 1.

Газдардың сипаттамалық температуралары

Молекула /газ/	Айналмалы қозғалыстың сипаттамалық температурасы, $^{\circ}\text{K}$	Тербелмелi қозғалыстың сипаттамалық температурасы, $^{\circ}\text{K}$
H ₂	85,4	6000
N ₂	2,85	3340
O ₂	2,07	2230
HCL	15,1	4140
HF	9,0	3300

Таблицадан тербелмелi қозғалыстың сипаттамалық температурасының бiрнеше мыңдаған градустан бастап байқалатындығын байқаймыз. Ал бөлме температурасында (қалыпты жағдайда)

тербелмелі қозғалыстың, яғни тербелмелі қозғалыстың еркіндік дәрежелерінің «мұздалған» – катқан күйде болатындығын яғни байқалмайтындығын көреміз.

Сонымен екі шектік жағдайды қарастырдық. Температура сипаттамалық мәннен жоғары болғанда кванттық эффектілер жойылады, классикалық өрнектерді пайдалануға болады. Ал температура T_c -мен салыстырмалы немесе кем жағдайда құбылысқа кванттық статистиканы пайдалану қажет.

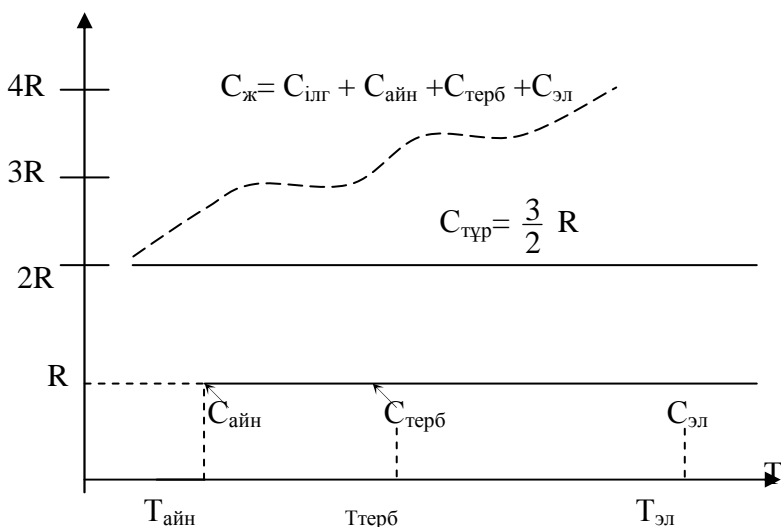
Сипаттамалық температура ұғымын шартты түрде енгізгенмен оның белгілі бір физикалық мағынасы да бар.

Ол жақын орналасқан кванттық деңгейлердің энергияларының айырымына сәйкес келеді. Сипаттамалық температура жақын орналасқан қозған күй мен негізгі күйдің шамасы kT арқылы берілген энергияларының айырымы арқылы анықталады.

$T \gg T_c$ жағдайында молекулалардың жылулық қозғалысының энергиясы бөлшекті негізгі күйден жоғары энергиялық күйге ауыстыруға жеткілікті, $T < T_c$ болғанда, керісінше, жылулық қозғалыстың энергиясы мұндай өтуге жетпейді.

Сипаттамалық температураны әртүрлі үрдістерді қарастырғанда енгізуге болады. Және ол кванттық статистикадан классикалық физикаға ауысу шартын анықтайды. Мысалы, молекуладағы электрондық деңгейлердің энергия айырымы тербеліс энергиясынан артық. Демек, электрондық қозғалыстарды сипаттайтын сипаттамалық температураның мәні ондаған мыңға дейін жетеді. Осы себепке байланысты қалыпты температуралардың электронның, қабықшаның энергиясы, әсіресе ядролардың энергиясы газдың жылу сиымдылығына байқарлықтай үлес қоспайдығы шығады.

Графикке жылу сиымдылықтың әртүрлі құраушыларының температураға тәуелділігін орналастыру арқылы екі атомды газдың жалпы сиымдылығының температураға тәуелділігін талдауға болады.



Сурет 4. Екі атомды газдың жылу сиымдылығы

4-ші суреттен өте жоғары температураларда жалпы жылу сиымдылыққа барлық еркіндік дәрежелерінің: ілгерілемелі, айналмалы, тербелмелі және электрондық қозғалыстардың үлес қосатындығын байқаймыз. Температура төмендеген сайын біртіндеп, алдымен $T_x^{эл}$ температурада электрондық деңгейлердің, кейін басқа құраушылардың айырылып тасталатындығын көреміз.

Осында үлгі бойынша басқа, көп атомды газдардың жылу сиымдылықтарын есептеуге болады. Бұл жағдайда молекуланы әртүрлі жиілікпен тербелетін осцилляторлар жиыны ретінде қарастыру қажет.

§4. Қатты денелердің жылу сиымдылығы. Дебай заңы.

20-шы ғасырдың басында Нернст тәжірибелік деректерге сүйене отырып температура абсолют нөлге ұмтылғанда қатты дененің жылу сиымдылығының да нөлге ұмтылатындығын дәлелдеген болатын. Бұл зерттеулер нәтижесінде Нернст жылулық теореманы, яғни $T \rightarrow 0$ жағдайында энтропияның да нөлге ұмтылатынын тұжырымдады. Эйнштейн қатты денені бірдей ν жиілікпен тербелетін тәуелсіз гармоникалық осцилляторлар жиыны түрінде қарастырып Нернст алған нәтижелерді кванттық теория тұрғысынан дәлелдеді. N молекуладан немесе атомнан тұратын қатты дененің энергиясы

$$E = \frac{3N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

ал энергияның орта мәні

$$\bar{E} = \frac{3N_0 h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (34)$$

Бұл бір грамм-атомның ішкі энергиясы. Бұдан көлем тұрақты болған жағдайдағы жылу сиымдылық

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3N_0 h \nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right) e^{\frac{h\nu}{kT}} \quad (35)$$

(35)-ші өрнек қатты денелердің жылу сиымдылығын тек төменгі температураларда ғана дұрыс түсіндіре алды, ал сан жағынан тәжірибелік деректерге дәл сәйкес келмейді. Сондықтан 1913 ж. Дебай төменгі температуралардағы қатты денелердің жылу сиымдылығының Планк болжамына негізделген жаңа теориясын ұсынды. Ал Эйнштейн қатты денелерді тәуелсіз вибраторлардың жиыны ретінде қарастырды. Дебай болса корпускулдық көзқарасты классикалық серпімділік теориясының кейбір заңдылықтарымен байланыстыруға тырысты. Дебай бойынша қатты дене бір-бірімен әсерлесу күштері арқылы байланысқан N бөлшектен тұрады. Бұл жағдайда барлық тербелістер саны $3N$, яғни $3N$ меншікті жиіліктер болады. Үзіліссіз серпімді денелердің классикалық теориясы бойынша мұндай денелердегі тербелістер көлденең де, қума да болуы мүмкін және олардың жылдамдықтары әртүрлі боады. Дебайдың кванттық теория заңдарын қатты денелердің механикалық тербелістеріне қолдануға тырысуы сол мезгіл үшін батыл қадам болды.

Дебай өрнегін қорытып шығайық. План заңының Бозе статистикасынан шығатындығын өткен тарауда көрдік. Сондықтан Бозе статистикасын алып, қатты денелердегі толқындар үшін энергия $\varepsilon = h\nu$ мен импульс $\rho = \frac{h\nu}{c}$ өрнектерін пайдаланайық. Енді мұндағы C – жарық жылдамдығы емес, қума ($C_{\text{кум}}$) және көлденең ($C_{\text{көл}}$) толқындардың таралу жылдамдығы.

Екі бағытта полярланған болатындықтан көлденең толқындарды екі рет ескеруіміз қажет. Сонда жиіліктері ν және $\nu + d\nu$ аралықтарында орналасатын тербелістедің толық саны

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

$$\text{мүнда } p_{\text{қум}}^2 = \frac{h^2 v^2}{C_{\text{қум}}^2}; \quad p_{\text{қмлд}}^2 = \frac{2h^2 v^2}{C_{\text{қмлд}}^2}, \quad dp_{\text{қум}} = \frac{h}{C_{\text{қум}}} \cdot dv \quad dp_{\text{қмлд}} = \frac{h}{C_{\text{қмлд}}} \cdot dv$$

Енді

$$dn_v = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{2}{C_{\text{қум}}^3} + \frac{2}{C_{\text{қмлд}}^3} \right) \frac{v^2 dv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \quad (36)$$

$\varepsilon n d\eta$ шамасын барлық мүмкін жиіліктер бойынша интегралдау нәтижесінде қатты дененің Е - толық энергиясын табамыз.

$$E = \int_0^{v_m} \varepsilon v dv = \left(\frac{2}{C_{\text{қум}}^3} + \frac{1}{C_{\text{қмлд}}^3} \right) \int_0^{v_m} \frac{h v^3 dv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \quad (37)$$

Дебай барлық мүмкін жиіліктер саны $3N$ және олар бірқалыпты үлестірілген деп қабылдайды. Сонда Дебай бойынша жиіліктердің үлестіруі

$$dn_v = 4\pi V \left(\frac{2}{C_{\text{қум}}^3} + \frac{1}{C_{\text{қмлд}}^3} \right) v^2 dv \quad (38)$$

Бұдан

$$3N = \int_0^{v_{\text{max}}} dn_v = 4\pi V \left(\frac{2}{C_{\text{қум}}^3} + \frac{1}{C_{\text{қмлд}}^3} \right) \int_0^{v_m} v^2 dv = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{C_{\text{қум}}^3} + \frac{1}{C_{\text{қмлд}}^3} \right) v_m^3$$

(v – жиіліктің максимум мәні).

(39)-шы өрнектен серпімді толқындардың таралу жылдамдықтарынан құтылуға болады. Енді Дебай теориясы бойынша қатты денелердің энергиясы

$$4\pi V \left(\frac{2}{C_{\text{қум}}^3} + \frac{1}{C_{\text{қмлд}}^3} \right) = \frac{9N}{v_m^3}; \quad E = \frac{9N}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{h v^3 dv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \quad (40)$$

жаңа айнымалылар енгізейік: $x = \frac{hv}{kT}, \quad dx = \frac{hdv}{kT}$

сонда

$$E = 9NkT \left(\frac{kT}{h v_m} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad \left(x_m = \frac{h v_m}{kT} = \frac{\theta}{T} \right) \quad (41)$$

мүнда $\frac{h v_m}{K} = T$ (41*) Дебайдың сипаттамалық температурасы. Енді энергия

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{T} \right)^3 \int_0^{\frac{T_x}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (42)$$

(42)-ші қатынас Дебай өрнегі деп аталады. (42)-ші өрнекті температура бойынша дифференциалдасақ қатты дененің жылу сымдылығын аламыз.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 9N_k \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (43)$$

Бұл қатынасқа температураға тәуелді күрделі функция енеді, оны Дебай функциясы деп атайды:

$$D(x) = 3 \frac{d}{dT} \frac{T^4}{T_x^3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (44)$$

Сонда $N=N_0$ жағдайында жылу сымдылық

$$C_v = 3N_0 k D(x) = 3RD(x) \quad (45)$$

(44)-ші өрнектегі дифференциалды есептесек

$$D(x) = 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \frac{3T^4}{T_D^3} \cdot \frac{d}{dT} \frac{T}{T_D} \cdot \frac{T_D^3}{T^3} 12x^{-3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \frac{3 \frac{T_D}{T}}{e^{\frac{T_D}{T}} - 1} = \frac{3x}{e^x - 1} \quad (46)$$

Бұл интеграл тек жуықтай есептеу тәсілімен ғана анықталады (45), (46)-шы Дебайдың сипаттамалық температурасы белгілі жағдайда атомдық жылу сымдылықтарды анықтауға мүмкіндік береді. Ал Дебай температурасының мәні

$$T_D = \frac{h\nu_m}{k} = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi V \left(\frac{2}{c_{кум}^3} + \frac{1}{c_{кмл\delta}^3} \right)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

2 – ші таблицада кейбір заттардың Дебай температуралары берілген.

Таблица 2.

Зат	$T_D, ^\circ K$
Al	402
Cu	332
Ag	214
Pb	73
Алмаз	2000

Температураның өте төмен және өте жоғары екі шектік жағдайын қарастырайық. $T \rightarrow 0$ жағдайында (42)-ші интегралдың жоғары шегі шексіздікке, ал интегралдың өзі $-\frac{\pi^4}{15}$ мәніне тең болады, сонда энергия

$$E = \frac{3NkT}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (47)$$

жылу сымдылық

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{12Nk\pi^4}{5T^3} T^3 = \alpha T^3 \quad (48)$$

(48)-ші өрнек Дебай заңы деп аталады және ол тәжірибелік деректерге өте жақсы сәйкес келеді.

Дебай заңы бойынша температура нольге ұмтылғанда энергия мен жылу сымдылық нольге ұмтылады. Бұл қорытынды негізінен онша дұрыс емес, Дебай осциллятордың энергиясы үшін $\varepsilon = 0$ өрнегін пайдаланды, ал кванттық механика бойынша осцилляторда нольдік энергия бар: $E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$. Егер осы қатынасты негізгі өрнекке қойсақ энергия

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{T} \right)^3 \int_0^{\frac{T_x}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} + \frac{9}{8} N h \nu_m \quad (49)$$

(49)-шы өрнектегі екінші мүше T -ның кез келге мәнінде нөлге тең болмайды. (48)-шы өрнек бойынша төменгі температураларда жылу сымдылық температураның үшінші дәрежесіне пропорционал және температура $T = 0$ болғанда нөлге тең болады. Бұл нәтиже көптеген жағдайларда тәжірибеге жақсы сәйкес келеді. Бірақ полимерлер сияқты құрылымы ұзын молекулалардан тұратын жүйелердің немесе қабыршақты торлардан тұратын кристалдардың жылу сымдылықтарының көп мәндері Дебай заңына қайшы келетіні байқалады.

Ал өте жоғары ($T \gg T_D$) температураларда Дебай функциясын $x = \frac{T_D}{T}$ шамасы бойынша Тейлор қатарына жіктеп оның алғашқы екі мүшесімен шектелсек

$$D(x) = 12x^3 \int_0^x x^2 dx - 3 = \frac{12}{x^3} \cdot \frac{x^3}{3} - 3 = 1$$

Бұл мәнді (45)-ке қойсақ $C_v = 3R$, яғни өте жоғары температураларда Дебай теориясы классикалық Дюлонг-Пти заңына ауысады.

§5. Тепе-теңдік қалыптағы сәуле шығару

Қазіргі түсініктер бойынша эксперименттік сәуле шығару қасиеттері электрондар мен протондардан өзгешерек микробөлшектерден-фотондардан тұрады. Фотондар вакуумде жарық жылдамдығына тең жылдамдықпен қозғалады. Фотонның тыныштық күйдегі массасы нольге тең, соған қарамастан қозғалыстағы фотонның энергиясы $\varepsilon = h\nu$, импульсі $\varepsilon = pc$ релятивтік қатынастармен сипатталады. Тәжірибелік деректер мен теориялық есептеулер фотонның спині h тұрақтысына бүтін сан арқылы пропорционал, яғни бозондарға жататындығын көрсетеді.

Фотондар негізінен өзара әсерлеспейді, сондықтан берілген көлемдегі фотондардың жиынын идеал газ ретінде қарастыруға болады. Мұндай жүйедегі тепе-теңдік айрықша түрде ыдыстың қабырғасымен әсерлесу нәтижесінде ғана орнайды. Ыдыстың қабырғасы электромагниттік өріс кванттарын үзіліссіз жұтып алып, бөліп шығарып жатады, олардың жалпы саны сақталмайды. Тепе-теңдік орнау үшін қабырға орташа есеппен қанша фотонды жұтып алса, сонша сәулені бөліп шығаруы қажет. Осы жағдайда ғана көлемнің ішінде бөлшектердің энергия бойынша белгілі бір үлестіруі қалыптасады.

Энергияның ε мен $\varepsilon + d\varepsilon$ аралығында орналасатын фотондардың санын анықтау кез келген бөлшектер үшін бұрыннан белгілі әдіспен жүргізіледі. Қуыстың ішіндегі электромагниттік сәулелердің тепе-теңдік қалыпта фотодар бөліп шығаруын сипаттайтын термодинамикалық параметрлер қарапайым идеал газды сипаттайтын параметрлермен сәйкес келеді. T, V, N

айнымалылары арқылы жүйені сипаттайтын функцияның бірі – еркін энергия. Тепе-теңдік қалыпта бұл термодинамикалық потенциал өзінің ең кіші – минимум мәніне ие болады. Сондықтан T және V параметрлері берілген жағдайда макроскопиялық сипаттама – бөлшектердің саны экстримум шартынан анықталады:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \quad (50)$$

Бұл өрнектен мынадай маңызды салдар шығады. Анықтамасы бойынша

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

Бұдан тепе-теңдік қалыптағы фотондық газдың химиялық потенциалы нольге тең деген қорытынды шығады. Яғни фотондық газдың энергиялық деңгейлері кез келген температурада да бөліктелген болады.

Фотондардың күйлері бойынша үлестіруі $\mu = 0$ жағдайындағы Бозе өрнегімен сипатталады.

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} - 1} \quad (51)$$

ε және $\varepsilon + d\varepsilon$ энергиялық аралығына орналасатын бөлшектердің саны

$$dE(\omega) = Vg(\omega, T) d\omega \quad (52)$$

егер осы бөлшектердің энергиясы dE болса, онда

$$dE = \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^3 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3 (e^{\varepsilon/kT} - 1)} \quad (53)$$

Энергиясы ε фотонға жиілігі $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$ электромагниттік өріс сәйкестендірілетіндігі белгілі. Сонда энергия $d\varepsilon$ – өрнегіндегі $d\varepsilon$ энергияның орнына осы интервалға сәйкес келетін $d\omega$ жиілік алсақ, онда (53) -ші мынадай түрге келеді.

$$dE(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (54)$$

Көлем бірлігінің $d\omega$ жиілігіне сәйкес келетін энергияны сипаттайтын сәуле шығарудың спектрлік тығыздығы $g(\omega, T)$ ұғымын енгізейік:

$$dE(\omega) = Vg(\omega, T) d\omega \quad (55)$$

(54)-ші және (55)-ші өрнектерді салыстыру нәтижесінде мынадай қатынас аламыз.

$$g(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (56)$$

(56)-шы қатынас Планк өрнегі деп аталады. Бұл 1900 жылы атомдық жүйелердің энергиялық деңгейлері дискретті және электромагниттік сәуле кванттар түрінде шығарылады деген болжамдар негізінде қорытылып шығарылған нәтиже. Осы жыл кванттық теорияның тағайындалуының басы болып есептеледі.

Энергияның спектрлік тығыздығы тек температура мен жиілікке тәуелді де, сәуле шығаратын дененің пішіні мен қандай материалдан тұратындығына байланысты емес. Энергияның интегралдық тығыздығы температураға тәуелді:

$$U_{(T)} = \int_0^{\infty} g(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ айнымалысын енгізсек

$$g(T) = \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Соңғы интегралдың мәні $\frac{\pi^4}{15}$. Сонда біз бұрыннан белгілі, тәжірибеде тағайындалған Стефан-Больцман өрнегін аламыз.

$$g(T) = \delta T^4 \tag{57}$$

мұнда тұрақты шама

$$\delta = \frac{\pi^2 K^4}{15c^3 \hbar^3}$$

Енді сәуле шығарудың термодинамикалық сипаттамаларын қарастырайық. Фотондық газдың ішкі энергиясы

$$U = gV = \delta VT^4$$

Гиббс-Гельмгольц теңдеуін пайдаланып еркін энергияны анықтауға болады:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \tag{58}$$

Әрі қарай

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

түрлендіруін пайдалансақ (58)-ші өрнек мынадай түрде жазылады:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2}$$

Бұл теңдеуді шешу оңай.

$$F = -T \int_0^T \frac{U}{T^2} dT + q(V) \tag{59}$$

$T = 0$ жағдайында $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -g = 0$, сонда кез келген функция $q(V) = 0$. Енді (59)-шы $T = 0$ интегралды есептесек

$$F = -\frac{1}{3} \delta VT^4$$

Сонда термодинамикалық функциялар

$$S = \frac{1}{3} \delta VT^3, \quad P = \frac{1}{3} \delta T^4 \quad (60)$$

Соңғы өрнек электромагниттік сәуле шығарудың термиялық күй теңдеуі болып табылады.

13 тарау. Кванттық статистикаларды қолдану

§ 1. Бозе-Эйнштейн статистикасын бөлшектер жүйесін сипаттауға қолдану

Спиндері бүтін санға немесе нольге тең бөлшектер жүйесіне Бозе-Эйнштейн статистикасын қалай қолдануға болатындығын қарастырайық. Мұндай бөлшектерге фотондарды, π – мезондарды, құрамындағы электрондар мен нуклондар саны жұп болатын атомдарды жатқызуға болады. Бұл бөлшектер Бозе-Эйнштейн статистикасымен сипатталатын болғандықтан оларды бозондар деп атайды. Ал мұндай бөлшектер жүйесін бозондық газ немесе Бозе-газ деп қарастырады.

Бозе-газдың бөлшектерінің энергия бойынша үлестіруінің функциясы Бозе-Эйнштейн үлестіруімен анықталады:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = f(\varepsilon) \quad (1)$$

Мұнда \bar{n} – бір ε – энергиялық күйге сәйкес келетін бөлшектердің орта саны. α – тұрақтысымен $\mu = \alpha kT$ қатынасы арқылы байланысатын μ коэффициентінің мәні (1)-ші қатынасты нормалау шартынан анықталады. Жалпы жағдайда нормалау шартын мынадай түрде жазалық:

$$\int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (2)$$

$g(\varepsilon)$ – энергиясы әртүрлі кванттық күйлердің статистикалық салмағы. (9) - ші өрнекті нормалау үшін бозе-газ бөлшектерінің статистикалық салмағын анықтау қажет. Ол үшін еркін бөлшектің энергиясын импульс арқылы сипаттайтын қатынасты пайдаланамыз:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (3)$$

Егер бөлшектің p_x, p_y, p_z импульстерін Декарт жүйесінің координаттар осіне орналастырса, импульс модулі p мен $p + dp$ аралығында болатын импульс кеңістігінің көлемі $4\pi p^2 dp$ –ға тең болады. Көлем элементін V деп белгілесек, ε – энергияға сәйкес келетін бөлшектің фазалық кеңістігінің көлемі $4\pi p^2 dp V$ деп жаза аламыз. $\Delta p \cdot \Delta q = 2\pi\hbar$ –

анықталмағандық қатынасын пайдаланып осы фазалық кеңістіктегі бөлшектің $dn(p)$ – күйлерінің санын бағалауға болады. Ол үшін импульсі p мен $p + dp$ аралығына сәйкес келетін фазалық көлемді бір күйдің $(2\pi\hbar)^3$ элементар көлеміне бөлу қажет:

$$dn(p) = \frac{4\pi p^2 dp dV}{(2\pi\hbar)^3} \quad (4)$$

Бұдан (3)-ші қатынасты пайдаланып энергиялары ε мен $\varepsilon + d\varepsilon$ аралығындағы күйлердің санын немесе $g(\varepsilon)$ – күйлердің статистикалық салмағын табамыз:

$$dn(\varepsilon) = g(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) d\varepsilon = f(\varepsilon) \frac{V_m^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} d\varepsilon \quad (5)$$

осы өрнек арқылы (2)-ші нормалау шарты мынадай түрде жазылады:

$$\frac{V \cdot m^2}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \cdot \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} \quad (6)$$

Осы қатынастан негізінен μ шамасын анықтауға болады. (6)-шы қатынастың μ – дің мәні тек теріс мәндерге ие болғанда ғана орындалатындығын көрсетуге болады. Шындығында да, $\mu > \varepsilon$ жағдайында интегралдың астындағы өрнек теріс мәнге ие болады. Ал ол мүмкін емес жағдай, себебі үлестіру функциясы өзінің мағынасы бойынша оң шама болуы қажет. Сондықтан әр уақытта да $\mu > 0$. Сонымен қатар, $\frac{\partial \mu}{\partial \theta}$ – туындысының әруақытта да теріс болатындығын да көрсетуге болады, яғни температура T төмендеген сайын μ артады. Жалпы μ шамасы нольге температураның T_0 нольге тең емес мәнінде тең болады. T_0 температурасында нольге айналған μ температураның T_0 - ден де төмен мәндерінде нольге тең болып қала береді. Бұл тұжырым μ шамасының оң мәнге ие болмайтындығы мен $\frac{\partial \mu}{\partial \theta}$ туындысының таңбасын өзгертпейтіндігінің салдары. Ал егер температура одан әрі де төмендей бергенде μ нольге тең болып қала берсе (6) қатынас орындалмауы мүмкін (егер бөлшектер саны N тұрақты болса). (6)-шы өрнек орындалуы үшін температура төмендегенде жүйедегі бөлшектердің саны да азаюы қажет. Ал бөлшектер жүйеден шығып кете алмайды. Сондықтан (6)-шы теңдік орындалуы үшін бөлшектер энергиясы нольге тең деңгейге ауысуы қажет. Демек температура T_0 -ден төмен болғанда бозе-газдың бөлігі нольдік энергиялы күйде, ал қалғандары басқа деңгейлерде мынадай үлестіру заңымен орналасады:

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

Бөлшектердің бір бөлігінің нольдік деңгейге ауысуы мен екінші бөлігінің әртүрлі энергиялары бойынша үлестіруі құбылысы бозе-конденсация деп аталады. Абсолют ноль температурада бозондар түгелімен нольдік деңгейге орналасады.

Бозе-газдың басқа да қасиеттерін қарастырайық. Алдымен бозондардың энергиясын мынадай өрнек бойынша есептелік:

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon dN(\varepsilon) = \frac{V \cdot m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} \cdot \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} \quad (7)$$

$p = \frac{2E}{3V}$ қатынасын пайдаланып қысымды анықтаймыз:

$$p = \frac{\sqrt{2} \cdot m^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} \quad (8)$$

Соңғы өрнекті бозе-газ күйін сипаттайтын (μ – параметріне тәуелді) теңдеу ретінде қабылдауға болады.

$\frac{\mu}{kT} \ll 1$ және $\varepsilon \gg \mu$ шарттары орындалғанда Бозе-Эйнштейн үлестіруі классикалық Больцман үлестіруіне, ал (8)-шы теңдеудің Клапейрон-Менделеев теңдеуіне ауысатындығын көрсетейік. Ол үшін $\frac{\mu}{kT}$ шамасының өте аз шама екендігін ескеріп және $\frac{\varepsilon}{kT} - ны$ x – айнымалысымен ауыстырайық:

$$p = \frac{\sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x - \frac{\mu}{kT}} - 1} = \frac{\sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-x}}{\left(1 - e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-x}\right)} \approx \frac{e^{\frac{\mu}{kT}} \sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx$$

Енді (6)-шы өрнекті ескерсек мынадай қатынас аламыз:

$$p = \frac{\sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{kTN}{V}$$

(8)-ші өрнекті температураның мәні конденсация температурасынан төмен болатын жағдайда қарастырайық. Бұл жағдайда $\mu = 0$, сонда қысым үшін

$$p = \frac{\sqrt{2} \cdot m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^x - 1} = \frac{1,18 m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2} \cdot \pi^2 \hbar^3} \quad (9)$$

Сонымен өту нүктесінен төмен жағдайда бозе-газ тек температураға ғана тәуелді, көлемнен тәуелсіз болады.

Бозе-газ жайында осы алынған нәтижелерді тәжірибеде тексеру мүмкіндіктерін қарастырайық. Жоғары температураларда кез келген газдың Клапейрон-Менделеев теңдеуімен сипатталатындығы даусыз тұжырым. Ал төменгі температураларда бозе-газдың конденсация құбылысы Больцман газынан өзгеше қасиеттерге ие болады.

\dot{O}_0 – конденсация температурасында барлық денелер не қатты, не сұйық күйде болады, газ болып табылмайды. Сондықтан бұл температурада жоғарыда алынған нәтижелерде тексеру

мүмкін емес сияқты болып көрінеді. Бірақ $2,19^0 \text{ K}$ температурадан төмен жағдайды сұйық гелий екі компоненттен тұрады: қалыпты бозе-газ конденсорлы күйге жетпеген жағдай, екінші аса аққыштық-нольдiк деңгейде конденсацияланған бозе-газ. Сұйық гелийдiң аса аққыштық күйiндегi нольдiк деңгейдегi бөлшектерде жылу сиымдылық болмайды, олар салыстырмалы қозғалыста энергия алмаспайды.

Басқаша айтқанда 1a^4 сұйық гелийдiң аса аққыш бөлiгiнде iшкi үйкелiс (тұтқырлық) болмайды. Демек, сұйық гелийдiң аса аққыш күйге ауысуын, яғни екiншi тектi фазалық өтуiн бозе-газдың конденсация теориясының дұрыстығын дәлелдейтiн тәжiрибе ретiнде қарастыруға болады.

Ал гелийдiң 1a^3_2 изотопы тақ санды нуклеондардан тұрады, оның спинi $\frac{1}{2}$ -ге тең болғандықтан бұл изотоп Ферми-Дирак статистикасына бағынады және мұнда аса аққыштық құбылыс байқалмайды.

§ 2. Тепе-теңдiкте сәуле шығару және фотондық газ

Тепе-теңдiктегi жылулық сәуле шығару мен оның негiзгi заңдарын Бозе-Эйнштейн статистикасымен сипаттауға болады. Ол үшiн тепе-теңдiктегi сәуле шығаруды өзара әсерлеспейтiн фотондық газ ретiнде қарастырамыз. Фотондардың спинi бүтiн сан болғандықтан мұндай газ Бозе-Эйнштейн статистикасына бағынады:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} \quad (10)$$

Мұндай фотондық газдағы бөлшектердiң саны айнымалы да болуы мүмкiн. Ол температура мен көлемге байланысты. Сондықтан фотондық газдың еркiн энергиясын тек температура мен көлемнiң ғана емес жүйедегi бөлшектердiң де функциясы ретiнде қарастыру қажет. Тепе-теңдiктегi жүйенiң еркiн энергиясы минимум мәнге ие болатындығы шартынан бөлшектердiң санын анықтайық:

$$\frac{\partial F(V, T, N)}{\partial N} = 0 \quad (11)$$

Бұл теңдiк $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$ өрнегi арқылы анықталатын тепе-теңдiктегi фотондық газдың μ – химиялық потенциалы нольге тең болатындығын көрсетедi.

Сонымен, фотондық газ үшiн энергия ε бөлшектердiң орта саны (10)-шы өрнектiң орнына мынадай қатынаспен анықталады:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \quad (12)$$

Фотонның энергиясы $\varepsilon = h\nu$ екендiгiн ескерсек соңғы өрнек мынадай түрде жазылады:

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (13)$$

Бұл Планк үлестiруi. Фотонның импульсiн $p = hk = \frac{h\nu}{c}$ түрiнде аламыз. Сонда V көлемдегi, бiр бағытта полярланған, импульсi p және $p + dp$ немесе толқындық саны k және

$k + dk$ аралығында орналасатын фотондар саны $\frac{V \cdot 4\pi \cdot p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = V \cdot 4\pi k^2 dk$ болады. Энергия ε күйдің статистикалық салмағын V және $\nu + d\nu$ жиілік аралығы арқылы өрнектесек

$$\frac{V \cdot 4\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \quad (14)$$

Ал әртүрлі бағытта полярланған, жиілігі ν және $\nu + d\nu$ аралығында орналасатын фотондардың саны

$$dN(\nu) = \frac{V \cdot 8\pi\nu^2 d\nu}{c^3 \cdot \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} = q(\nu)n(\nu)d\nu \quad (15)$$

Ал осы берілген жиілік аралығындағы тепе-теңдіктегі сәуле шығарудың энергиясы

$$dE(\nu) = h\nu dN(\nu) = \frac{V \cdot 8\pi h\nu^3 d\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right) c^3} \quad (16)$$

Жиілік бойынша үлестіру үзіліссіз деп қабылдап фотондық газдың U – толық энергиясын есептейік:

$$U = \int_0^{\infty} dE(\nu) \quad (17)$$

$x = \frac{h\nu}{kT}$ – жаңа айнымалы енгізіп, таблицалық интегралды пайдаланып есептесек

$$U = V \cdot \delta T^4 \quad (18)$$

мұнда $\delta = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}$

V және T айнымалыларының функциясы болып табылатын U толық энергия белгілі болғаннан кейін төмендегідей түрде жазылған

$$\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{U}{T^2}$$

Гиббс-Гельмгольц теңдеуін пайдаланып фотондық газдың еркін энергиясын есептеуге болады:

$$F = -T \int \frac{U dT}{T^2} = -V\delta \cdot \frac{T^4}{3} \quad (19)$$

Ал фотондық газдың еркін энергиясынан тепе-теңдіктегі сәуле шығарудың S энтропиясы мен p қысымын есептей аламыз:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{4}{3} \delta V T^3 \quad (20)$$

және

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} = \delta \cdot \frac{T^4}{3} = \frac{U}{3V} = \frac{u}{3} \quad (21)$$

Сонымен, сәуле шығарудың қысымы тепе-теңдікте сәуле шығару энергиясының тығыздығымен анықталады:

$$u = \frac{U}{V}$$

Сәуле шығарудың қысымы тек температураға ғана тәуелді, көлемнен тәуелсіз болғандықтан сәуле түсетін қуыс изотермиялы ұлғайғанда фотондар шығарылады, ал қысылғанда сәулелер қуыс қабырғаларында жұтылады.

Сәуле шығарудың ішкі энергиясынан фотондық газдың C_v жылу сымдылығын анықтауға болады:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4 \delta V T^3$$

V көлемдегі фотондардың толық санын мынадай өрнек бойынша есептейді.

$$N = \int_0^{\infty} dN(\nu) = \frac{V \cdot 8\pi}{\pi^2 \cdot c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{V \cdot (kT)^3}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 0,244 \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 V \quad (22)$$

Фотондық газ адиабатты түрде ұлғайғанда не қысылғанда фотондардың саны N тұрақты болады, сонда температура мен көлемнің арасындағы байланыс

$$V \cdot T^3 = const \quad (23)$$

Бұл өрнектегі температураны (21)-ші өрнектегі қысым арқылы алмастырсақ фотондық газдың адиабаттық теңдеуін аламыз:

$$p \cdot V^{4/3} = const \quad (24)$$

Фотондық газдың осы қорытылып шығарылған термодинамикалық функциялары сәуле шығарудың қысымымен тығыз байланысты болатын жұлдыздардың ішкі құрылысын зерттеуге қолдануға болады.

§3. Ферми-Дирак статистикасын бөлшектер жүйесін сипаттауға пайдалану

Ферми-Дирак статистикасы спиндері жартылай бүтін сандарға тең бөлшектерді сипаттайды. Мұндай бөлшектерге электрон, нуклондар, μ – мезондар және құрамындағы электрондар мен нуклондардың саны тақ болатын атомдар жатады. Мысалы, He^3 атомының спині

жартылай бүтін санға тең, сондықтан ол Ферми-Дирак статистикасына бағынады. Бұл статистикамен сипатталатын бөлшектер жиыны жалпы атпен фермиондар деп аталады.

Бұл жағдайда энергиясы ε бөлшектердің саны бойынша үлестіру функциясы

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \quad (25)$$

Егер $\frac{N}{V} \ll \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ шарты орындалса Ферми үлестіруі Больцман үлестіруіне ауысатындығы белгілі. Енді керісінше

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (26)$$

шарты сақталған жағдайда, яғни $\frac{\mu}{kT} \gg 1$ болғандағы жағдайды қарастырайық. μ шамасы нормалау шартынан анықталады:

$$2 \int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

Мұндағы 2- көбейткіші әрбір энергиялық күйде спині $\left(+\frac{1}{2}\right)$ және $\left(-\frac{1}{2}\right)$ - екі фермион болатындығын көрсетеді. Жалпы жартылай спин үшін g – салмақтық көбейткіші $(2j+1)$ – ге тең болады.

Еркін бөлшектерді p – импульс кеңістігінде қарастырып энергияның ε және $\varepsilon + d\varepsilon$ аралығындағы күйлердің мүмкін санын анықтайық. Ол (4)-ші қатынасқа ұқсатып алынады.

$$dn(\varepsilon) = 2 \frac{V \cdot m^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \quad (27)$$

Ферми үлестіруін зерттеу барысында $f(\varepsilon)$ үлестіру функциясының графигін зерттеуден де қосымша мағлұматтар алуға болады. Жоғарыда көрсетілген $\frac{\mu}{kT} \gg 1$ шартындағы

$f(\varepsilon)$ функциясының мәнін қарастырайық. Біріншіден, $\varepsilon = 0$ болғанда $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\mu}{kT}} + 1} \approx 1$, себебі

$e^{\frac{\mu}{kT}}$ - өте аз шама. Ал ε шамасы μ – ге тең болғанда

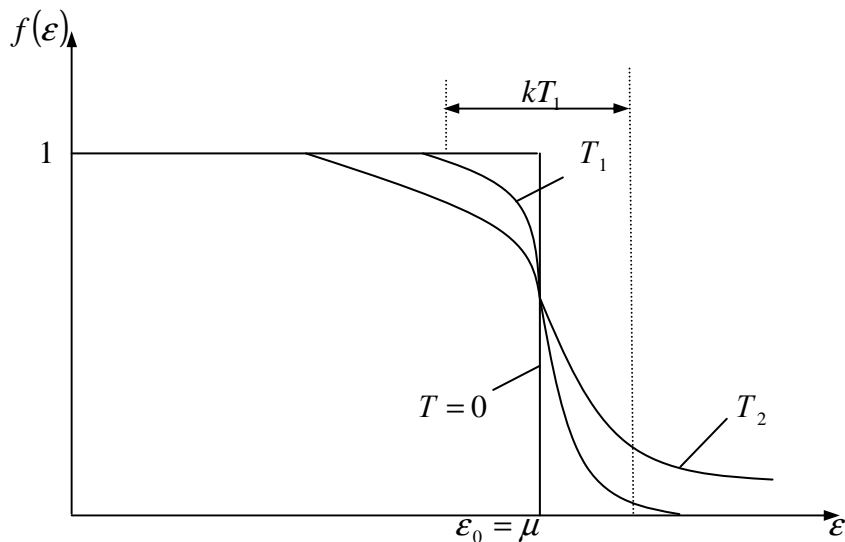
$$f(\varepsilon = \mu) = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{2}$$

Энергия ε әрі қарай өскен сайын $f(\varepsilon)$ функциясы азая береді және $\varepsilon \gg \mu \gg kT$ жағдайында $f(\varepsilon)$ -нің кемуі экспоненциалды заңдылықпен сипатталады:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \approx e^{-\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}$$

яғни, Ферми үлестіруі Больман үлестіруіне ауысады.

Суретте $f(\varepsilon)$ функциясының әртүрлі температуралардағы өзгеру графигі берілген.



Сурет 1. Әртүрлі температуралардағы Ферми-Дирак үлестіру функциясы.

$f(\varepsilon)$ функциясының күрт өзгертін энергия облысы Ферми үлестіруінің сұйылу облысы деп аталады. Температура төмендеген сайын бұл облыс жіңішкереді және температура $T \rightarrow 0$ ұмтылғанда нольге тең болады.

Температураның абсолют ноль мәнінде $f(\varepsilon)$ функцияның үзілістігін сипаттайтын $\varepsilon = \mu$ мәні ферми-газ бөлшектерінің шекаралық энергиясына сәйкес келеді.

Абсолют нольде бөлшектер түгелімен энергиясы $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ күйлерде орналасады, ал $\varepsilon > \varepsilon_0$ күйлер бос болады. Температура артқанда бұл үлестіру бұзылады, энергиясы $\varepsilon < \mu$ күйлердің кейбірі босайды, ал энергиясы $\varepsilon > \mu$ күйлерде бөлшектер пайда болады.

Ферми-газдың $\varepsilon_0 = \mu$ шекаралық энергиясының мәні абсолют ноль температурасында бөлшектердің толық саны энергиясы ε_0 –ден кіші барлық мүмкін күйлердің санына тең болатындығы шартынан анықталады:

$$N = \frac{V \cdot g \cdot m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_0} \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \approx \frac{V \cdot g \cdot m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_0} e^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{V \cdot g \cdot \sqrt{2} \cdot m^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon_0^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (28)$$

Бұдан шекаралық энергияның мәні

$$\varepsilon_0 \approx \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (29)$$

Импульстердің фазалық кеңістігінде бұл ε_0 – шекаралық энергияға, радиусы $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$ сферамен шектелетін, p_0 – шекаралық импульс сәйкес келеді.

Сонымен абсолют ноль температурада ферми-газдың күйі толық анықталды. Бөлшектер біртіндеп ең төменгі энергиялық деңгейге орналасады. Шындығында да, егер газ екі бөлшектен тұратын болса, олар бағыттары қарама-қарсы спиндерге ие болып ең төменгі энергиялық деңгейге орналасар еді. Ал кез-келген үшінші бөлшекте ең төменгі күйге орналасуға тырысады, бірақ Паульс қағидасы бойынша ол ең төменгі энергиялық деңгейге түсе алмайды, екінші деңгейде қалып қояды. Ал төртінші бөлшектің спині үш бөлшекке қарам-қарсы болса, ол екінші деңгейге орналаса алады. Бесінші бөлшек болса ол тек үшінші күйде ғана болады, т.т.

Ал Бозе-газдың бөлшектерінің абсолют ноль температурасында түгелінен нольдік деңгейге орналасатындығы белгілі жағдай.

Ферми-газдың температурасы артқанда жылулық энергия негізінен энергиясы шекаралық ε_0 – ге, мәнге жуық бөлшектерге беріледі. Сондықтан жоғары энергиялық деңгейге $(\varepsilon_0 - \varepsilon)$ – энергияларының айырымы kT – шамалас болатын бөлшектер ғана көтеріле алады. Ал терең, ең төменгі деңгейлердегі бөлшектердің күйі ферми-газды қыздырғаннан өзгермейді. Бұдан Ферми үлестіруіндегі энергияның анықталмағандығының шамасы kT – ға тең болатындығын көреміз. Ферми үлестіруінің графигінің (сурет-1) сызығы «төменгі басқышқа» жақын бөлігінде ферми-газдың энергиялық деңгейлері ұсақталған болады. Ұсақталынудың критеріі ретінде $kT_0 = \varepsilon_0$ қағидасымен анықталатын T_0 – температура алынады. Температураның $T \gg T_0$ мәндерінде ферми-газдың қасиеттері қарапайым Больцман газымен бірдей болады. Температура төмендеген сайын оның бұл қасиеттері өзгере бастайды және $T < T_0$ болғанда ферми-газдың энергиялық деңгейлері қосымша деңгейлерге бөліктеніп, ұсақталады.

Бір бөлшектің энергиясын $\frac{p^2}{2m}$ күйлердің санына $\frac{V \cdot 4\pi \cdot p^2 dp}{(2\pi \hbar)^3} \cdot g$ көбейтіп $p = 0$ мен $p = p_0$ аралығында интегралдасақ ұсақталған ферми-газдың ішкі энергиясын анықтаймыз:

$$E = \frac{V \cdot g}{4m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_0} dp = \frac{g \cdot V \cdot p_0^5}{20m\pi^2 \hbar^3} \quad (30)$$

Импульстің p_0 шекаралық мәнін пайдалансақ

$$E_0 = \frac{3}{10} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot N \quad (31)$$

Газдың қысымын $p = \frac{2E}{3V}$ түрінде алсақ Ферми-газдың күй теңдеуі

$$p = \frac{1}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (32)$$

яғни, ұсақталған ферми-газдың қысымы оның $\frac{N}{V}$ – тығыздығының $\frac{5}{3}$ дәрежесіне пропорционал және температурадан тәуелсіз болады.

Сонымен, біз спиндері жартылай бүтін санға тең, өзара әсерлеспейтін бөлшектерден тұратын газдың негізгі қасиеттерін қарастырдық.

§4. Металдардағы электрондық газ

Ферми-Дирак статистикасымен сипатталатын жартылай бүтін санды спиндері бар бөлшектер жүйесінің мысалы ретінде электрондарды қарастыруға болады. Бірақ ферми-газ жайында алынған нәтижелерді электрондарға тікелей қолдануға болмайды, себебі біз ферми-газ бөлшектерін өзара әсерлеспейді деп қабылдағанбыз, ал электрондардың арасында міндетті түрде кулондық тебілу күштері бар. Сондықтан металдардағы электрондық газда электрондардың арасындағы тебілу күші кристалл тордағы иондардың өзара тартылу күштерімен теңестіріледі деп алынады. Бұл жағдайда металдың өткізгіштік электрондарын еркін бөлшектер түрінде қарастыруға болады.

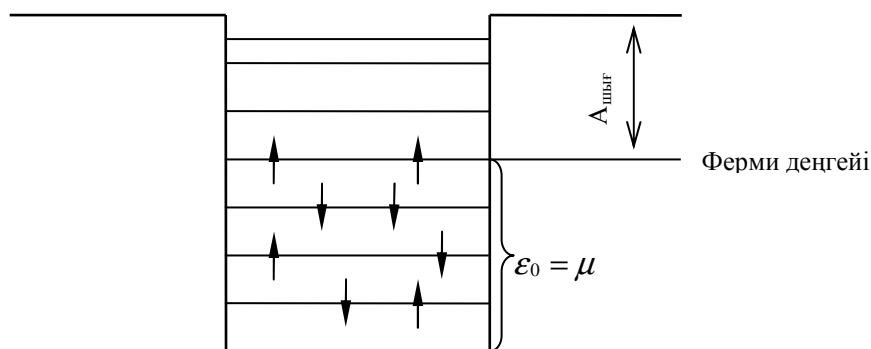
Металда әр атомнан бір электрон босап шығады деп алып, (26)-шы өрнекті пайдаланып ұсақталудың T_0 температурасын төмендегі қатынаспен есептейді:

$$\frac{N}{V} \approx 2 \left(\frac{mkT_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (33)$$

Көптеген мысалдар үшін T_0 температурасының мәні ондаған мыңнан жүздеген мыңға дейінгі градус аралығында орналасады. Сондықтан металдардағы электрондық газ қалыпты жағдайда ұсақталған болады. Демек, мұндай газға алдыңғы параграфта алынған нәтижелерді пайдалануға болады.

Алға қарай электрондық газдың деңгейлерінің күшті ұсақталу құбылысы қарастырылатындықтан $g(\varepsilon)$ статистикалық салмақты екіге тең деп қабылдаймыз.

Металдағы электрондар ең төменінен бастап барлық энергиялық деңгейлерге орналасады. Электрондық газдың толық ұсақталынуына байланысты электрондар орналасатын ең соңғы энергиялық деңгей болады. Ал бұл деңгейден жоғары энергиялық күйлер бос, онда электрондар болмайды. Электрондар орналасатын ең соңғы деңгей Ферми деңгейі деп аталады (сурет-2).



Сурет 2. Металдардағы электрондардың энергиялық деңгейде орналасуы және Ферми деңгейі.

Металдардағы электрондарды классикалық идеал газ түрінде қабылдау – мұндай газдың жылу сиымдылығының болмау себебін түсіндіре алмап еді. Энергияның еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты үлестіру теоремасы бойынша электрондардың металдың жылу сиымдылығына қосатын үлесі $\frac{3kN}{2}$ шамасында болуы қажет. Ал шындығында электрондық газдың металдық жылу сиымдылығындағы осы шаманың үлесі 1 % - тей ғана. Және бұл жағдайда металдық электрондық жылу сиымдылығының бақылауға болатын бөлігі абсолют температураға тура пропорционал өзгереді. Сондықтан алдымен металдағы электрондық газдың осы ерекшеліктерін ұсақталған ферми-газдың қасиеттері арқылы түсіндіруге тырысамыз.

Электрондардың Ферми үлестіруі kT – ның мәні шекаралық мәнге жуық болғанда ғана сұйылған болатындықтан, температура нольден T – ға дейін артқанда өзінің энергиясының мәнін өзгертпейтін электрондардың санын бағалайық.

Шамалап есептеу үшін металдағы еркін электрондардың толық саны (2)-ші қатынасты қанағаттандырады деп қабылдайық. ε_0 – шекаралық энергияның төңірегінде $\Delta\varepsilon = kT$ аралығындағы электрондардың саны

$$\Delta N(\varepsilon) = \frac{Vg \cdot m^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \Delta\varepsilon}{\sqrt{2} \cdot \pi^2 \hbar^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \quad (34)$$

ε_0 – энергиясы kT_0 – шамасымен, $\Delta\varepsilon$ – энергия аралығын $\Delta(kT)$ – ауыстырып, $\varepsilon = \varepsilon_0$ шекаралық энергияға жақын обылыста функция $f(\varepsilon) = \frac{1}{2}$ – ге тең екендігін ескерсек, энергиялық өтулері қатысатын электрондардың салыстырмалы саны

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{3\Delta\varepsilon}{2\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\Delta T}{T_0} \quad (35)$$

Демек, абсолют нольден T температураға дейін қыздырғанда электрондық газдың ішкі энергиясының өзгеруі

$$\Delta E = \Delta N \cdot kT \approx \frac{3NkT^2}{4T_0} \quad (36)$$

Бұл жағдайдағы электрондық газдың жылу сиымдылығы

$$C_v = \frac{dE}{dT} \approx \frac{3}{2} \cdot \frac{NkT}{T_0} \quad (37)$$

Сонымен, біз металдың жылу сиымдылығы мен температураның арасындағы сызықтық тәуелділікті тағайындадық. Екінші жағынан, жылу сиымдылықтың бұл мәні өте аз шама. Мысалы, ұсақталу температурасы $T_0 \sim 10^5 \text{ } ^\circ K$, ал $T_0 \sim 300 \text{ } ^\circ K$ болса жылу сиымдылық

$$C_v \approx 10^{-2} N \cdot k = 10^{-2} R \quad (38)$$

Сонымен, металдағы электрондардың ішкі энергиясын сапалық түрде қарастыру жылу сиымдылықтың температураға тәуелділігін дұрыс бағалауға және осы нәтижелер арқылы электрондық газдың ұсақталу дәрежесін есептеуге мүмкіндік береді.

Металдағы электрондық газдың ішкі энергиясының дәл теориялық өрнегі мынадай түрде жазылады:

$$E = \frac{3}{5} N\mu \left[1 + \frac{5\pi^2 k^2 T^2}{\mu^2} + \dots \right]$$

Осыған сәйкес жылу сиымдылық үшін қатынас:

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} Nk^2 \frac{T}{\mu} = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_0} \quad (39)$$

мұндағы $\mu = \varepsilon_0 = kT_0$ – Ферми деңгейінің энергиясы.

§5. Электрондық газдың магниттік қасиеттері

Электронның меншікті магниттік моменті болатындықтан электрондық газдың магниттік қасиеттерін де қарастырған жөн.

Кез келген жүйелер сияқты электрондық газда да диамагниттік эффект болады. Бірақ электронның магниттік моменті (спині) тек екі бағытта $+\mu_B$ және $-\mu_B$ бола алады. Сондықтан электрондық газдың диамагниттігі электронның меншікті магниттік моментінің прецессия құбылысымен емес, электронның магниттік өрістегі ілгерілемелі қозғалысына байланысты.

Кванттық механикадағы есептеулер бойынша электрондық газдың диамагниттік өтімділігінің шамасы

$$x_d = -\frac{1}{3} \cdot \frac{N' \mu_B^2}{kT} \quad (40)$$

мұндағы N' – магниттік өрісте өзінің қозғалыс бағытын өзгертетін электрондардың саны.

Өзара және кристалл тордың иондарымен әсерлесу нәтижесінде электрондар негізінен өрістің бойымен бағытталады.

Магниттік өрісте спинінің бағытын тек шекаралық энергия жақын орналасқан электрондар ғана өзгерте алады. Осы электрондардың саны диамагниттік эффект тудыратын электрондардың санына тең болады.

Электронның магниттік моментінің тек екі жаққа ғана бағытталатындығынан көлем бірлігінің магниттік моменті

$$M = \mu_B (N'_{\uparrow\uparrow} - N'_{\uparrow\downarrow}) = \mu_B \Delta N'$$

мұнда μ_B – Бор магнетоны, $\Delta N'$ – өріс бойымен спиндері әртүрлі бағытталған бөлшектер санының айырымы.

Спиндері өріс бойымен не қарсы бағытталған электрондардың саны мынадай өрнектер бойынша анықталады.

$$N'_{\uparrow\uparrow} = N' \frac{e^{\frac{\mu_B \cdot H}{kT}}}{e^{\frac{\mu_B \cdot H}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B \cdot H}{kT}}}; \quad N'_{\uparrow\downarrow} = N' \frac{e^{-\frac{\mu_B \cdot H}{kT}}}{e^{\frac{\mu_B \cdot H}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B \cdot H}{kT}}}$$

Бұдан магниттеу векторы M үшін мынадай қатынас аламыз:

$$M = \frac{N' \cdot \mu_B \cdot \left(e^{\frac{\mu_B \cdot H}{kT}} - e^{-\frac{\mu_B \cdot H}{kT}} \right)}{\left(e^{\frac{\mu_B \cdot H}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B \cdot H}{kT}} \right)}; \quad = \frac{N' \mu_B^2 \cdot H}{kT}$$

енді электрондық газдың парамагниттік өтімділігінің өрнегі:

$$x_n = \frac{N' \cdot \mu_B^2}{kT} \quad (41)$$

Сонда электрондық газдың толық магниттік өтімділігі диамагниттік және парамагниттік эффектілердің қосындысына тең болады.

$$x_e = x_g + x_n = -\frac{1}{3} \cdot \frac{N' \cdot \mu_B^2}{kT} + \frac{N' \cdot \mu_B^2}{kT} = \frac{2N' \cdot \mu_B^2}{3kT} \quad (42)$$

Толық өтімділік оң шама және электрондық газдың парамагниттік қасиеті басымырақ болады.

Егер металдағы ұсақталған электрондық газды қарастыратын болсақ, онда магниттік құбылыстарды сипаттайтын электрондардың саны N' жылу сиымдылық сияқты төмендегідей өрнекпен анықталады:

$$N' \approx N \cdot \frac{kT}{kT_0} = \frac{kT}{\varepsilon_0} N$$

мұнда N – көлем бірлігіндегі электрондардың толық саны, ε_0 – Ферми энергиясы. Осы жағдай үшін электрондық газдың магниттік өтімділігі температураға тәуелсіз болады деген қорытынды аламыз.

Жаттығулар мен есептер

1. $2000^0 K$ температурада тепе-теңдікте сәуле шығарудағы 1 см^3 көлемдегі фотондардың толық санын табыңдар.

Шығарылуы: фотондардың санын бағалайтын өрнек.

$$N = \frac{x^3 T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

мұндағы таблицалық интегралдың сан мәні 2,404. Жуықтап есептеу нәтижесінде

$$N = \frac{2,404 \cdot x^3 T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \approx 1.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$$

2. $T < T_0$ – жағдайындағы Бозе-газ үшін қайтымды адиабаттық үрдіс теңдеуінің түрін анықтаңдар.

Жауабы: $V \cdot T^{3/2} = const$, немесе $PV^{8/3} = const$.

3. Абсолют ноль температурадағы электрондық газ бөлшектерінің ыдыстың қабырғасымен соқтығысу санын есептеңдер.

Шығаруы: көлем бірлігінде импульстері p және $p + dp$ аралығындағы электрондардың саны: $\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi \hbar)^3}$. Егер бөлшектердің бұрыштар бойынша үлестіруін ескерсек θ және $\theta + d\theta$

аралығындағы электрондардың саны: $\frac{4\pi \sin \theta d\theta p^2 dp}{(2\pi \hbar)^3}$. Уақыт бірлігі ішінде ыдыс қабырғасымен табаны 1 см^2 , ұзындығы $v \cdot \cos \theta$ көемдегі электрондар ғана соқтығысады. Импульс 0-ден p_0 – ге, бұрыш 0-ден 90° аралығында деп есептесек

$$v = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \cdot \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{4/3}$$

4. температурасы 27°C тепе-теңдіктегі жылу сәулелерімен толықтырылған қуыстың көлем бірлігіндегі кванттардың толық санын анықтаңдар.

Жауабы: $n_\phi = 19,24 \cdot \pi \cdot \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 = 4,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$

5. Металда Ферми деңгейінен $0,01 \text{ эВ}$ төмен орналасқан, температурасы 20°K энергиялық деңгейдің электрондармен толықтырылу ықтималдығын есептеңдер.

Жауабы: $f(\epsilon) \approx 0,6$

Пайдаланылған әдебиеттер

1. А.И. Ансельм. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973
2. А.Қ. Ахметов. Кванттық механикаға кіріспе. Астана. Фолиант, 2004
3. И.П. Базаров. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. –376 с.
4. А.С. Василевский, В.В. Мултановский. Статистическая физика и термодинамика. М.: «Просвещение», 1985. –256 с.
5. Р.Кубо. Термодинамика. М.: Мир, 1970
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика, часть 1 М.: Наука, 1976
7. М.А. Леонтович. Введение в термодинамику. Статистическая физика, М.: Наука, 1983
8. С.Б. Московский. Курс статистической физики и термодинамики. М.: «Академический проект», 2005. –320 с.
9. В.Ф. Ноздрев, А.А. Сенкевич. Курс статистической физики. М.: «Высшая школа», 1969. – 288 с.
10. А.Г. Самойлович. Термодинамика и статистическая физика. М.: Гостехиздат. 1955.
11. А.К. Тимирязев. Кинетическая теория материи. М.: Учпедгиз, 1956.
12. Я.П. Терлецкий. Статистическая физика. М.: «Высшая школа», 1966.
13. Ч. Киттель. Элементарная статистическая физика. М.: ИЛ, 1960.
14. Г.Б.Померанцев, А.К.Ахметов. Курс общей физики, т.3. Астана.: «Фолиант», 2003 г.
15. И.А.Квасников. Термодинамика и статистическая физика. В 4-х томах. М.: Едиториал УРСС, 2002.
16. Ю.Б. Румер, М.Ш.Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – Новосибирск.: Изд-во НГУ, 2002. –608 с.
17. Задачи по термодинамике и статистической физике. /под редакцией П.Ландсберга. –М.: Мир, 1974. –640 с.
18. Р.О.Зайцев. Статистическая физика. – М.:Изд-во МФТИ, 2004. –396 с.
19. Ю.Л.Климонтович. Статистическая физика. Наука, 1982. –608 с.
20. А.В.Дмитриев. Основы статистической физики.
М.В.Садовский. Лекции по статистической физике. М.: Институт компьютерных исследований, 2003.