PHẦN I. THỐNG KÊ CỔ ĐIỂN

1. Định lí Liouville và phương trình Liouville cân bằng thống kê

Định lí : *Hàm phân bố thống kê của hệ không đổi dọc theo quỹ đạo pha của hệ.*

Chứng minh : Do các hạt của hệ chuyển động không ngừng nên các điểm pha mô tả trạng thái của hệ cũng chuyển động không ngừng trong không gian pha. Do tổng số các điểm pha không đổi nên chuyển động của các điểm pha giống như sự chảy dừng của một chất lỏng không nén được. Vì vậy ta có thể áp dụng phương trình liên tục cho quá trình này. Phương trình liên tục có dạng :

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + div\vec{j} = 0 \qquad (1)$$

trong đó ω là hàm phân bố thống kê và $\vec{j} = \omega\vec{v}$ với $\vec{v} = (\dot{q}_1, ..., \dot{q}_s, \dot{p}_1, ..., \dot{p}_s)$ là vận tốc của điểm pha trong không gian pha 2*s* chiều.

Do đó ta có :

$$div\vec{j} = \sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\omega\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\omega\dot{p}_i)\right] = \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \omega}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) + \omega\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\right) \qquad (2)$$

Mặt khác, khi di chuyển dọc theo quỹ đạo pha của hệ thì các q_i và p_i thỏa mãn phương trình chính tắc Hamilton : $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ với $H = H(q,p)$ là hàm Hamilton của hệ.

Suy ra :

$$\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \omega}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \omega}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \qquad (3)$$

$$\omega\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\right) = \omega\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}\right) = 0 \qquad (4)$$

Thay (3) và (4) vào (2), rồi thay vào (1) ta được :

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \{\omega, H\} = 0 \qquad (5)$$

trong đó $\{\omega, H\} = \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \omega}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)$ gọi là ngoặc Poisson giữa ω và H

Mặt khác, ta lại có : nếu $\omega = \omega(q,p,t)$ thì $\frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial t} + \{\omega, H\}$ (6)

Từ (5) và (6) ta có : $\frac{d\omega}{dt} = 0$ hay $\omega = const$ (7)

Vậy dọc theo quỹ đạo pha thì hàm phân bố của hệ là không đổi theo thời gian.

Phương trình (5) được viết lại là :

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = -\{\omega, H\} \text{ hay } \frac{\partial \omega}{\partial t} = \{H, \omega\} \qquad (8)$$

(8) là phương trình định lí Liouville

Trong trạng thái cân bằng thống kê thì giá trị các đại lượng nhiệt động sẽ không phụ thuộc thời gian. Do đó hàm phân bố thống kê sẽ không phụ thuộc tường minh vào thời gian. Khi đó ta có : $\frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$. Kết hợp với (8) suy ra : $\{H, \omega\} = 0$. Theo cơ học lí thuyết, một đại lượng không phụ thuộc tường minh vào thời gian và ngoặc Poisson giữa hàm Hamilton với đại lượng đó là bằng 0 thì đại lượng đó được gọi là tích phân chuyển động. Mặt khác ta lại biết rằng đối với một hệ cơ thì chỉ có 7 tích phân chuyển động độc lập, đó là : năng lượng *E* của hệ; 3 thành phần p_x, p_y và p_z của xung lượng

$\vec{p}$; 3 thành L_x, L_y và L_z của mômen động lượng $\vec{L}$. Đối với các hệ nhiệt động, ta thường không xét chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay của toàn bộ hệ. Do đó ta chỉ cần chú ý đến năng lượng *E* của hệ. Mặt khác, ta lại biết rằng hàm Hamilton không phụ thuộc vào thời gian *H(q,p)* chính là năng lượng của hệ *H(q,p)=E*. Vậy đối với hệ cân bằng nhiệt động thì hàm phân bố thống kê của hệ chỉ phụ thuộc vào năng lượng của hệ :

$$\omega(X) = \omega(E) = \omega\left[H(X)\right]$$

2. Phân bố chính tắc Gibbs

Xét hệ đẳng nhiệt tức là hệ nằm cân bằng với hệ điều nhiệt. Chia hệ thành hai hệ con C_1 và C_2 sao cho C_1 và C_2 vẫn là hệ vĩ mô. Khi đó năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng thành phần của mỗi hệ với năng lượng tương tác giữa hai hệ :

$$H(X) = H_1(X_1) + H_2(X_2) + U_{12}$$

Vì C_1 và C_2 vẫn là hệ vĩ mô nên năng lượng tương tác giữa hai hệ là U_{12} rất bé so với năng lượng của từng hệ là $H_1(X_1)$ và $H_2(X_2)$. Do đó năng lượng của hệ là :

$$H(X) \approx H_1(X_1) + H_2(X_2)$$

Điều này có nghĩa là hai hệ con C_1 và C_2 là hai hệ độc lập với nhau nên áp dụng định lí nhân xác suất ta có :

$$\omega(H)dX_1.dX_2 = \omega(H_1)dX_1.\omega(H_2)dX_2$$

Suy ra $$\omega(H) = \omega(H_1).\omega(H_2)$$

Lấy lôgarit Nêpe hai vế ta được :

$$\ln\left[\omega(H)\right] = \ln\left[\omega(H_1)\right] + \ln\left[\omega(H_2)\right]$$

Lấy vi phân hai vế phương trình trên ta được :

$$\frac{\left[\omega(H)\right]'}{\omega(H)}dH = \frac{\left[\omega(H_1)\right]'}{\omega(H_1)}dH_1 + \frac{\left[\omega(H_2)\right]'}{\omega(H_2)}dH_2$$

Hay $$\frac{\left[\omega(H)\right]'}{\omega(H)}(dH_1 + dH_2) = \frac{\left[\omega(H_1)\right]'}{\omega(H_1)}dH_1 + \frac{\left[\omega(H_2)\right]'}{\omega(H_2)}dH_2$$

Cho dH_1 và dH_2 tiến đến 0 một cách độc lập ta được :

Khi $dH_1 = 0$ thì $\frac{\left[\omega(H)\right]'}{\omega(H)}dH_2 = \frac{\left[\omega(H_2)\right]'}{\omega(H_2)}dH_2$ hay $\frac{\left[\omega(H)\right]'}{\omega(H)} = \frac{\left[\omega(H_2)\right]'}{\omega(H_2)}$

Khi $dH_2 = 0$ thì $\frac{\left[\omega(H)\right]'}{\omega(H)}dH_1 = \frac{\left[\omega(H_1)\right]'}{\omega(H_1)}dH_1$ hay $\frac{\left[\omega(H)\right]'}{\omega(H)} = \frac{\left[\omega(H_1)\right]'}{\omega(H_1)}$

Suy ra $$\frac{\left[\omega(H_1)\right]'}{\omega(H_1)} = \frac{\left[\omega(H_2)\right]'}{\omega(H_2)} = -\frac{1}{\theta} \text{ với } \theta > 0$$

Vậy hàm phân bố $\omega(X) = \omega(H)$ thỏa phương trình :

$$\frac{\frac{d\omega(H)}{dH}}{\omega(H)} = -\frac{1}{\theta} \qquad \text{hay} \qquad \frac{d\omega(H)}{\omega(H)} = -\frac{dH}{\theta}$$

Lấy tích phân hai vế phương trình trên ta được :

$$\ln\omega(H) = -\frac{H(X,a)}{\theta} + \ln C \quad \text{hay} \quad \omega(X) = \omega(H) = Ce^{-\frac{H(X,a)}{\theta}}$$

Đây chính là phân bố chính tắc Gibbs, đại lượng θ gọi là môđun của phân bố.

Hệ số *C* được xác định từ điều kiện chuẩn hóa :

$$\int_{(X)} \omega(X)dX = 1 \qquad \text{hay} \qquad C\int_{(X)} e^{-\frac{H(X,a)}{\theta}} dX = 1$$

Đặt $Z = \int_{(X)} e^{-\frac{H(X,a)}{\theta}} dX = 1$ thì $C = \frac{1}{Z}$ và khi đó ta có : $\omega(X) = \frac{1}{Z}e^{-\frac{H(X,a)}{\theta}}$.

Bằng cách so sánh với kết quả của nhiệt động lực học ta có :

$$\theta = kT \qquad \text{và} \qquad \psi = -kT\ln Z$$

trong đó k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối,
ψ là năng lượng tự do và Z là tích phân trạng thái

Khi đó biểu thức của phân bố chính tắc Gibbs được viết lại là :

$$\omega(X) = e^{\frac{\psi - H(X,a)}{kT}}$$

Đối với hệ gồm *N* hạt đồng nhất thì việc hoán vị các hạt không làm thay đổi trạng thái của hệ mặc dù chúng được biểu diễn bằng các điểm pha khác nhau trong không gian pha. Do đó, đối với hệ *N* hạt đồng nhất ta phải loại bỏ các điểm không gian pha ứng với phép hoán vị khác nhau của các hạt. Với hệ *N* hạt đồng nhất ta có *N!* hoán vị khác nhau nên khi đó phân bố chính tắc được viết lại là :

$$\omega(X) = \frac{1}{N!}e^{\frac{\psi - H(X,a)}{kT}}$$

3. Phân bố chính tắc lớn Gibbs

Khảo sát hệ đẳng nhiệt có số hạt thay đổi. Tại mỗi thời điểm, số hạt của hệ là không đổi nên ta có thể áp dụng phân bố chính tắc Gibbs cho hệ và khi đó hàm phân bố của hệ à :

$$\omega(X) = \frac{1}{N!}e^{\frac{\psi(\theta,a) - H(X,a)}{kT}} \qquad (1)$$

Đối với hệ có số hạt thay đổi, thay cho năng lượng tự do $\psi(\theta,a)$ (với $\theta = kT$) người ta dùng thế nhiệt động Ω được xác định bởi công thức :

$$\Omega = \psi - \mu N \qquad (2)$$

trong đó $\mu = \left(\frac{\partial\psi}{\partial N}\right)_{T,V}$ là thế hóa học của hạt

Từ (2) ta viết lại (1) là : $\qquad \omega(X) = \frac{1}{N!}e^{\frac{\Omega + \mu N - H(X,a)}{kT}} \qquad (3)$

Biểu thức (3) là hàm phân bố chính tắc lớn Gibbs.

Điều kiện chuẩn hóa hàm phân bố chính tắc lớn Gibbs là :

$$\sum_{N=0}^{\infty}\int_{(X)} \frac{1}{N!}e^{\frac{\Omega + \mu N - H(X,a)}{kT}} dX = 1 \qquad \text{hay} \qquad e^{\frac{\Omega}{kT}}\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}e^{\frac{\mu N}{kT}}\int_{(X)} e^{\frac{-H(X,a)}{kT}} dX = 1$$

Đại lượng $\qquad Z = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}e^{\frac{\mu N}{kT}}\int_{(X)} e^{\frac{-H(X,a)}{kT}} dX$ được gọi là tổng thống kê của hệ.

Khi đó ta có : $\qquad \Omega = -kT\ln Z$

Đối với hệ có số hạt thay đổi, trị trung bình của một đại lượng bất kì $F = F(N,X)$ được xác định theo công thức :

$$\overline{F} = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\int_{(X)} F(N,X)e^{\frac{\Omega + \mu N - H(X,a)}{kT}} dX$$

4. Các hàm nhiệt động và các đại lượng nhiệt động trong phân bố chính tắc

1. *Tích phân trạng thái :* $Z = \int\limits_{(X)} \exp\left\{-\frac{H(X)}{kT}\right\} dX$ tính theo tất cả các trạng thái khả dĩ của không gian pha. Nếu là hệ hạt đồng nhất thì :
$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\limits_{(X)} \exp\left\{-\frac{H(X)}{kT}\right\} \prod_{i=1}^{N} d\vec{r}_i d\vec{p}_i$$
2. *Năng lượng tự do :* $\psi = -kT \ln Z$
3. *Entropi :* $S = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$
4. *Áp suất :* $p = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$
5. *Nội năng :* $U = \psi + TS = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$
6. *Nhiệt dung:* $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V$
7. *Thế Gibbs :* $\phi = \psi + pV = -kT \ln Z + kTV\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T - \ln Z\right]$
8. *Entanpi :* $H = U + pV = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kTV\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right]$

5. Khí lí tưởng

Xét hệ N hạt khí lí tưởng đồng nhất ở trong bình có thể tích V và ở nhiệt độ T. Khi đó hàm Hamilton của hệ là : $H = \sum_{i=1}^{N} H_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i}$

Tích phân trạng thái của hệ có dạng :
$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\limits_{(X)} e^{-\frac{H}{kT}} dX = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \left[\int\limits_V d\vec{r}_i \int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\vec{p}_i\right] = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} Z_i$$

trong đó $Z_i = \int\limits_V d\vec{r}_i \int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\vec{p}_i$ là tích phân trạng thái của một hạt. Ta có $\int\limits_V d\vec{r}_i = V$ và $\int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\vec{p}_i = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m_i kT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2m_i kT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2m_i kT}} dp_z = \prod_k \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_k^2}{2m_i kT}} dp_k$, $(k = x, y, z)$. Dùng tích phân Poisson $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$, ta có : $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_k^2}{2m_i kT}} dp_k = \sqrt{2\pi m_i kT} = (2\pi m_i kT)^{\frac{1}{2}}$. Suy ra $Z_i = V(2\pi m_i kT)^{\frac{3}{2}}$.

Vậy ta tìm được tích phân trạng thái của hệ là :
$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \left[V(2\pi m_i kT)^{\frac{3}{2}}\right] = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} = V^N T^{\frac{3N}{2}} \lambda^N$$

trong đó $\lambda^N = \frac{1}{N!h^{3N}}(2\pi mk)^{\frac{3N}{2}}$ và m là khối lượng của một hạt khí lí tưởng.

Năng lượng tự do của hệ : $\psi = -kT\ln Z = -NkT(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln\lambda)$

Áp suất của hệ : $p = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left[-NkT(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln\lambda)\right] = \frac{NkT}{V}$, suy ra phương trình trạng thái của hệ là $pV = NkT$.

Entropi của hệ :

$$S = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T}\left[-NkT(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln\lambda)\right] = Nk(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln\lambda) + \frac{3}{2}Nk$$

Nội năng của hệ :

$$U = \psi + TS = -NkT(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln\lambda) + T\left[Nk(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln\lambda) + \frac{3}{2}Nk\right] = \frac{3}{2}NkT$$

Nhiệt dung đẳng tích của hệ : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}NkT\right) = \frac{3}{2}Nk$

6. Phân bố Maxwell – Boltzmann

Xét hệ N hạt đồng nhất không tương tác với nhau và nằm trong trạng thái cân bằng nhiệt động ở nhiệt độ T. Khi đó hàm Hamilton $H(X,a)$ của hệ trùng với năng lượng $E(X)$ và có dạng $H = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$, với ε_i là năng lượng của hạt thứ i. Khi đó xác suất để hệ ở trong trạng thái có năng lượng $E(X)$ và ở trong yếu tố thể tích dX của không gian pha là :

$$dW(X) = e^{\frac{\psi - H}{kT}}dX = const.e^{-\frac{H}{kT}}dX = const.\exp\left\{-\frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i\right\}\prod_{i=1}^{N}d\vec{r}_i.d\vec{p}_i$$

Hay $$dW(X) = \prod_{i=1}^{N}\left[const.\exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right\}d\vec{r}_i d\vec{p}_i\right] = \prod_{i=1}^{N}dW(\vec{r}_i,\vec{p}_i) \qquad (1)$$

trong đó $$dW(\vec{r}_i,\vec{p}_i) = const.\exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right\}d\vec{r}_i d\vec{p}_i \qquad (2)$$

Biểu thức (2) chính là xác suất để hạt thứ i có năng lượng bằng ε_i, có tọa độ nằm trong khoảng từ $\vec{r}_i$ đến $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$ và có xung lượng nằm trong khoảng từ $\vec{p}_i$ đến $\vec{p}_i + d\vec{p}_i$.

Xét phân bố (2) trong không gian pha 6 chiều của một hạt (không gian μ) . Năng lượng ε_i của một hạt riêng lẻ biểu thị qua động năng và thế năng phụ thuộc vào xung lượng và tọa độ của hạt là $\varepsilon_i = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x,y,z)$. Do đó, phân bố (2) được viết lại là :

$$dW(x,y,z,p_x,p_y,p_z) = const.\exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{U(x,y,z)}{kT}\right\}dxdydzdp_x dp_y dp_z \quad (3)$$

Đây chính là phân bố Maxwell – Boltzmann.

Biểu thức (3) được viết lại dưới dạng :

$$dW(x,y,z,p_x,p_y,p_z) = dW(p_x,p_y,p_z).dW(x,y,z) \qquad (4)$$

Trong đó : $$dW(p_x, p_y, p_z) = A\exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right\}dp_x dp_y dp_z \qquad (5)$$

(5) là phân bố Maxwell theo xung lượng

$$dW(x, y, z) = B\exp\left\{-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right\}dxdydz \qquad (6)$$

(6) là phân bố Boltzmann trong trường lực

Xét phân bố Maxwell theo xung lượng, sử dụng tích phân Poisson $\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\{-ax^2\}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ để chuẩn hóa hàm phân bố (5) :

$$1 = A\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{p_x^2}{2mkT}\right\}dp_x \int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{p_y^2}{2mkT}\right\}dp_y \int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{p_z^2}{2mkT}\right\}dp_z = A(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

hay $$A = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}$$

Mà $\vec{p} = m\vec{v}$ nên $dW(p_x, p_y, p_z) = dW(v_x, v_y, v_z)$ và $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (mv)^2$. Vậy phân bố Maxwell theo xung lượng ở (5) được viết thành phân bố Maxwell theo vận tốc :

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\}dv_x dv_y dv_z$$

Trong hệ tọa độ cầu thì $dv_x dv_y dv_z = v^2\sin\theta d\theta d\varphi dv$, lấy tích phân theo hai biến θ và φ, khi đó phân bố theo vận tốc trở thành :

$$dW(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\}v^2 dv = \omega(v)dv$$

với $\omega(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\}v^2$ là hàm phân bố vận tốc.

Xét phân bố Boltzmann trong trường lực ở (5) cho khí lí tưởng ở trong trường trọng lực. Thế năng của hạt trong trường trọng lực là $U(x, y, z) = U(z) = mgz$ nên phân bố Boltzmann ở (6) trở thành :

$$dW(z) = B\exp\left\{-\frac{mgz}{kT}\right\}dz$$

Với N là tổng số hạt của hệ thì số hạt ở độ cao từ z đến $z + dz$ là :

$$dN(z) = NdW(z) = NB\exp\left\{-\frac{mgz}{kT}\right\}dz$$

Gọi $n(z)$ và n_0 lần lượt là mật độ khí ở độ cao z và mặt đất thì từ biểu trên suy ra :

$$n(z) = n_0\exp\left\{-\frac{mgz}{kT}\right\}$$

Khi nhiệt độ không đổi, áp suất của khí tỉ lệ với mật độ khí nên nếu gọi $p(z)$ và p_0 lần lượt là áp suất của khí ở độ cao z và ở mặt đất thì từ biểu thức trên suy ra :

$$p(z) = p_0\exp\left\{-\frac{mgz}{kT}\right\}$$

7. Định lí phân bố đều động năng theo các bậc tự do

Hàm Hamilton của hệ có *s* bậc tự do biểu thị qua hàm Lagrange như sau :

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

Hay là
$$T(p)+U(q)=\sum_{i=1}^{s}p_i\dot{q}_i-\left[T(p)-U(q)\right]$$

Suy ra
$$T(p)=\sum_{i=1}^{s}\frac{1}{2}p_i\dot{q}_i=\sum_{i=1}^{s}\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}$$

Khi đó đại lượng $\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}$ được gọi là động năng ứng với bậc tự do thứ *i*.

Định lí : *Giá trị trung bình của động năng ứng với bậc tự do thứ i bằng* $\frac{kT}{2}$

Chứng minh : Giá trị trung bình của động năng ứng với bậc tự do thứ *i* có thể tính được nhờ phân bố chính tắc Gibbs :

$$\overline{\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}}=\int_{(X)}\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dX=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dp_i\int\prod_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{s}dp_j\int\prod_{i=1}^{s}dq_i$$

Tích phân $\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dp_i$ được tính bằng phương pháp tích phân từng phần :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dp_i=\left[\frac{1}{2}p_i(-kT)\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}\right]\Bigg|_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}(-kT)\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}\frac{1}{2}dp_i$$

Khi $p_i\to\pm\infty$ thì $H(p,q)\to+\infty$ nên $\lim\limits_{p_i\to\pm\infty}\left(p_ie^{-\frac{H}{kT}}\right)=0$. Do đó mà

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dp_i=\frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dp_i$$

Vậy trị trung bình của động năng ứng với bậc tự do thứ *i* bằng :

$$\overline{\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}}=\frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dp_i\int\prod_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{s}dp_j\int\prod_{i=1}^{s}dq_i=\frac{kT}{2}\int_{(X)}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dX=\frac{kT}{2}$$

(tích phân $\int_{(X)}\exp\left\{\frac{\psi-H(p,q)}{kT}\right\}dX=1$ do điều kiện chuẩn hóa)

8. Định lí virian

Đại lượng $\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}$ được gọi là virian ứng với bậc tự do thứ *i*.

Định lí : Nếu *khi* $q_i\to\pm\infty$ *hàm Hamilton* $H(p,q)\to+\infty$ *thì giá trị trung bình của virian ứng với bậc tự do thứ i bằng* $\frac{kT}{2}$

Chứng minh : Giá trị trung bình của virian ứng với bậc tự do thứ *i* có thể tính được nhờ phân bố chính tắc Gibbs :

$$\overline{\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}} = \int_{(X)}\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dX = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dq_i\int\prod_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{s}dq_j\int\prod_{i=1}^{s}dp_i$$

Tích phân $\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dq_i$ được tính bằng phương pháp tích phân từng phần :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dq_i = \left[\frac{1}{2}q_i(-kT)\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}\right]\Bigg|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}(-kT)\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}\frac{1}{2}dq_i$$

Khi $q_i \to \pm\infty$ thì $H(p,q) \to +\infty$ nên $\lim_{q_i \to \pm\infty}\left(q_i e^{-\frac{H}{kT}}\right) = 0$. Do đó mà

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dq_i = \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dq_i$$

Vậy trị trung bình của virian ứng với bậc tự do thứ *i* bằng :

$$\overline{\frac{1}{2}p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dq_i\int\prod_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{s}dq_j\int\prod_{i=1}^{s}dp_i = \frac{kT}{2}\int_{(X)}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dX = \frac{kT}{2}$$

(tích phân $\int_{(X)}\exp\left\{\frac{\psi - H(p,q)}{kT}\right\}dX = 1$ do điều kiện chuẩn hóa)

PHẦN II. THỐNG KÊ LƯỢNG TỬ

1. Phân bố chính tắc lượng tử

Xét hệ đẳng nhiệt, hàm phân bố chính tắc cổ điển có dạng :

$$\omega(q,p) = e^{\frac{\psi - H(q,p)}{kT}} \qquad (1)$$

trong đó ψ là năng lượng tự do của hệ

Lượng tử hóa ω ta có toán tử thống kê :

$$\hat{\omega} = e^{\frac{\psi - \hat{H}}{kT}} \qquad (2)$$

Kí hiệu $\{\psi_n(q)\}$ là hệ hàm riêng của toán tử Hamilton $\hat{H}$. Ta có :

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad \text{suy ra} \quad (\hat{H})^m\psi_n = (E_n)^m\psi_n \qquad (3)$$

và

$$\int\psi_n^*(q)\psi_m(q)dq = \delta_{nm} = \begin{cases}1 \text{ khi } n = m\\ 0 \text{ khi } n \neq m\end{cases} \qquad (4)$$

Khi đó các yếu tố ma trận chéo của $\hat{\omega}$ bằng :

$$\omega_{nn} = \int\psi_n^*(q)\hat{\omega}\psi_n(q)dq \qquad (5)$$

Sử dụng khai triển Taylor của hàm mũ ta có thể viết (2) dưới dạng :

$$\hat{\omega} = e^{\frac{\psi}{kT}}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right)^m \qquad (6)$$

Thay (6) vào (5), kết hợp với (3) và (4) và phép biến đổi Taylor, ta được :

$$\omega_{nn} = \int \psi_n^*(q) e^{\frac{\psi}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right)^m \psi_n(q)dq = e^{\frac{\psi}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(-\frac{1}{kT}\right)^m \int \psi_n^*(q)(\hat{H})^m \psi_n(q)dq$$

$$= e^{\frac{\psi}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(-\frac{E_n}{kT}\right)^m \int \psi_n^*(q)\psi_n(q)dq = e^{\frac{\psi}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(-\frac{E_n}{kT}\right)^m = e^{\frac{\psi}{kT}} e^{-\frac{E_n}{kT}} = e^{\frac{\psi - E_n}{kT}}$$

Vậy hàm phân bố thống kê chính tắc lượng tử có dạng :

$$\omega_{nn} = e^{\frac{\psi - E_n}{kT}} \qquad (7)$$

Điều kiện chuẩn hóa hàm phân bố thống kê chính tắc lượng tử :

$$1 = \sum_n \omega_{nn} = \sum_n \omega(E_n) = e^{\frac{\psi}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = e^{\frac{\psi}{kT}} Z \qquad (8)$$

Đại lượng $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$ được gọi là tổng thống kê của hệ. Khi đó ta có :

$$\psi = -kT \ln Z \qquad (9)$$

Tổng thống kê lấy theo tất cả các trạng thái khả dĩ là $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$. Do đó nếu mức năng lượng E_n suy biến bội $g(E_n)$ thì tổng thống kê của hệ trở thành :

$$Z = \sum_n g(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}} \qquad (10)$$

2. Phân bố chính tắc lớn lượng tử

Xét hệ đẳng nhiệt và có số hạt *N* thay đổi, hàm phân bố chính tắc lớn cổ điển có dạng :

$$\omega(q, p, N) = e^{\frac{\Omega + \mu N - H(q,p,N)}{kT}} \qquad (1)$$

trong đó Ω là thế nhiệt động, μ là thế hóa học của hạt

Lượng tử hóa ω ta có toán tử thống kê :

$$\hat{\omega} = e^{\frac{\Omega + \mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}} \qquad (2)$$

Vì có thể đo được đồng thời năng lượng và số hạt của hệ nên toán tử Hamilton $\hat{H}$ và toán tử số hạt $\hat{N}$ giao hoán với nhau. Do đó toán tử Hamilton $\hat{H}$ và toán tử số hạt $\hat{N}$ có chung hệ hàm riêng. Kí hiệu $\{\psi_{nN}(q)\}$ là hệ hàm riêng chung của toán tử $\hat{H}$ và $\hat{N}$. Ta có :

$$\hat{H}\psi_{nN} = E_{nN}\psi_{nN}, \ \hat{N}\psi_{nN} = N\psi_{nN}, \ \mu\hat{N}\psi_{nN} = \mu N\psi_{nN}$$

$$(\mu\hat{N} - \hat{H})\psi_{nN} = (\mu N - E_{nN})\psi_n \text{ suy ra } (\mu\hat{N} - \hat{H})^m \psi_{nN} = (\mu N - E_{nN})^m \psi_n \qquad (3)$$

và

$$\int \psi_{nN}^*(q)\psi_{mM}(q)dq = \delta_{nm}\delta_{NM} \qquad (4)$$

Khi đó các yếu tố ma trận chéo của $\hat{\omega}$ bằng :

$$\omega_{nN} = \int \psi_{nN}^*(q)\hat{\omega}\psi_{nN}(q)dq \qquad (5)$$

Sử dụng khai triển Taylor của hàm mũ ta có thể viết (2) dưới dạng :

$$\hat{\omega} = e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}\right)^m \qquad (6)$$

Thay (6) vào (5), kết hợp với (3) và (4) và phép biến đổi Taylor, ta được :

$$\omega_{nN} = \int \psi^*_{nN}(q) e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}\right)^m \psi_{nN}(q)dq = e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(\frac{1}{kT}\right)^m \int \psi^*_{nN}(q)(\mu\hat{N} - \hat{H})^m \psi_{nN}(q)dq$$

$$= e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}\right)^m \int \psi^*_{nN}(q)\psi_{nN}(q)dq = e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}\right)^m = e^{\frac{\Omega}{kT}} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{kT}}$$

Vậy hàm phân bố thống kê chính tắc lớn lượng tử có dạng :

$$\omega_{nN} = \omega(E_{nN}, N) = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{kT}} \quad (7)$$

Điều kiện chuẩn hóa hàm phân bố thống kê chính tắc lớn lượng tử :

$$1 = \sum_{n,N} \omega_{nN} = \sum_{n,N} \omega(E_{nN}, N) = e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}} = e^{\frac{\Omega}{kT}} Z \quad (8)$$

Đại lượng $Z = \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}}$ được gọi là tổng thống kê của hệ. Khi đó ta có :

$$\Omega = -kT \ln Z \quad (9)$$

Tổng thống kê lấy theo tất cả các trạng thái khả dĩ là $Z = \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}}$. Do đó nếu mức năng lượng E_{nN} suy biến bội $g(E_{nN})$ thì tổng thống kê của hệ trở thành :

$$Z = \sum_{n,N} g(E_{nN}) e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}} \quad (10)$$

3. Phân bố Boltzmann lượng tử

Khảo sát hệ các hạt không tương tác. Năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng của các hạt riêng lẻ : $E = \sum_i \varepsilon_i$. Khi đó xác suất để hệ ở trong trạng thái với năng lượng *E* bằng :

$$W(E) = e^{\frac{\psi - E}{kT}} = \exp\left\{\frac{\psi - \sum_i \varepsilon_i}{kT}\right\} = \prod_i W_i \quad (1)$$

Trong đó W_i là xác suất để một hạt bất kì của hệ ở trong trạng thái với năng lượng ε_i :

$$W_i = a e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (2)$$

Điều kiện chuẩn hóa : $1 = \sum_i W_i = a \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, đặt $Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, ta được $a = \frac{1}{Z}$. Trong trường hợp mức năng lượng ε_i suy biến bội $g(\varepsilon_i)$ thì $Z = \sum_i g(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$. Khi đó (2) trở thành :

$$W_i = \frac{g(\varepsilon_i)}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (3)$$

Đây chính là phân bố Boltzmann lượng tử.

4. Thống kê Fermi – Dirac

Khảo sát hệ các fermion (các hạt có spin bán nguyên) không tương tác. Gọi *E* và *N* là năng lượng và số hạt của cả hệ; ε_i và n_i là năng lượng một hạt và số hạt ở trạng thái *i*. Ta có :

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad \text{và} \quad N = \sum_i n_i$$

Tổng thống kê của hệ là :

$$Z = \sum_{n,N} \exp\left\{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}\right\} = \sum_{[n_1,n_2,...]} \exp\left\{\frac{\sum_i \left[n_i(\mu - \varepsilon_i)\right]}{kT}\right\} = \sum_{[n_1,n_2,...]} \prod_i \exp\left\{\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{kT}\right\} = \prod_i \sum_{n_i} \exp\left\{\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{kT}\right\}$$

Vì các fermion tuân theo nguyên lí Pauli nên số hạt n_i chỉ có thể nhận hai giá trị 0 và 1. Do đó ta có :

$$\sum_{n_i=0}^{1} \exp\left\{\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{kT}\right\} = 1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}$$

Vậy tổng thống kê của hệ các fermion là :

$$Z = \prod_i \left[1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}\right]$$

Thế nhiệt động của hệ bằng :

$$\Omega = -kT \ln Z = -kT \ln\left(\prod_i \left[1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}\right]\right) = -kT \sum_i \ln\left[1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}\right]$$

Số hạt trung bình của hệ :

$$\overline{N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = kT \sum_i \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\ln\left[1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}\right]\right) = kT \sum_i \frac{\frac{1}{kT}\exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}}{1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\}} = \sum_i \frac{1}{\exp\left\{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right\} + 1}$$

Mặt khác từ $N = \sum_i n_i$ suy ra $\overline{N} = \sum_i \overline{n_i}$, so sánh biểu thức này với biểu thức ở ngay trên ta có kết quả :

$$\overline{n_i} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right\} + 1}$$

Đây chính là thống kê fermi – Dirac.

5. Thống kê Bose – Einstein

Khảo sát hệ các boson (các hạt có spin nguyên) không tương tác. Gọi *E* và *N* là năng lượng và số hạt của cả hệ; ε_i và n_i là năng lượng một hạt và số hạt ở trạng thái *i*. Ta có :

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad \text{và} \quad N = \sum_i n_i$$

Tổng thống kê của hệ là :

$$Z = \sum_{n,N} \exp\left\{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}\right\} = \sum_{[n_1,n_2,...]} \exp\left\{\frac{\sum_i \left[n_i(\mu - \varepsilon_i)\right]}{kT}\right\} = \sum_{[n_1,n_2,...]} \prod_i \exp\left\{\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{kT}\right\} = \prod_i \sum_{n_i} \exp\left\{\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{kT}\right\}$$

Đối với các boson thì số hạt n_i có thể nhận giá trị nguyên không âm bất kì. Khi đó $\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{kT}\right\}$ là tổng của cấp số nhân vô hạn với công bội $q = \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right\} > 0$. Để cấp số nhân này hội tụ thì ta phải có $|q| = \exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\} < 1\ \forall\varepsilon_{\mathrm{i}} \geq 0 \Leftrightarrow \mu < 0$. Tổng của cấp số nhân lùi vô hạn với công bội q thì có giá trị bằng $\frac{1}{1-q}$ nên suy ra $\sum_{n_i=0}^{\infty}\exp\left\{\frac{n_i(\mu-\varepsilon_i)}{kT}\right\} = \frac{1}{1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}}$. Vậy tổng thống kê của hệ các boson là : $Z = \prod_i \frac{1}{1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}}$

Thế nhiệt động của hệ bằng :

$$\Omega = -kT\ln Z = -kT\ln\left(\prod_i \frac{1}{1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}}\right) = -kT\sum_i \ln\left(\frac{1}{1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}}\right)$$

$$= -kT\sum_i \ln\left(1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}\right)^{-1} = kT\sum_i \ln\left(1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}\right)$$

Số hạt trung bình của hệ :

$$\overline{N} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -kT\sum_i \frac{\partial}{\partial\mu}\left(\ln\left[1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}\right]\right) = -kT\sum_i \frac{-\frac{1}{kT}\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}}{1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right\}} = \sum_i \frac{1}{\exp\left\{\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT}\right\}-1}$$

Mặt khác từ $N = \sum_i n_i$ suy ra $\overline{N} = \sum_i \overline{n_i}$, so sánh biểu thức này với biểu thức ở ngay trên ta có kết quả :

$$\overline{n_i} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT}\right\}-1}$$

Đây chính là thống kê Boson –Einstein.