

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_li.html



TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP. HỒ CHÍ MINH
KHOA LÝ

TS. ĐỖ XUÂN HỘI

VẬT LÝ THỐNG KÊ

&

NHIỆT ĐỘNG LỰC

TÀI LIỆU LƯU HÀNH NỘI BỘ
2003

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách này được viết xuất phát từ giáo trình vật lý thống kê đã giảng cho các lớp sinh viên năm thứ tư khoa Vật lý, trường ĐHSP TP.HCM từ một vài năm qua. Tuy được soạn theo tinh thần của chương trình hiện hành tại khoa Vật lý, trường ĐHSP TP. HCM, nhưng nội dung sách cũng đã được mở rộng thêm, nhằm cung cấp tư liệu cho sinh viên.

Sách được trình bày với nỗ lực lớn về mặt sư phạm: Ngoài phần bài tập kèm theo mỗi chương để củng cố cũng như để đào sâu thêm những kiến thức đã được phân tích trong phần lý thuyết, một số đề tài lớn hơn được soạn dưới dạng các “vấn đề” để sinh viên tập làm quen với việc nghiên cứu từng đề tài khoa học trọn vẹn và sinh viên thấy được các lĩnh vực áp dụng của vật lý thống kê, ví dụ như trong vật lý thiên văn. Phần này cũng có thể dùng để gợi ý cho các sinh viên làm seminar trong năm học, luận văn tốt nghiệp, hoặc có thể nâng cao thêm để chuẩn bị cho các luận văn Thạc sĩ vật lý. Nhận thức được rằng việc nắm vững ít nhất là một ngoại ngữ để được tự nâng cao trong quá trình đào tạo là điều nhất thiết phải có đối với mỗi sinh viên nên trong phần phụ lục có kèm theo một danh mục các từ ngữ đối chiếu Việt-Anh-Pháp thường được sử dụng trong môn vật lý thống kê. Hy vọng rằng phần này sẽ giúp ích cho các sinh viên khi sử dụng ngoại ngữ trong khi học tập.

Cũng cần nhấn mạnh rằng theo ý kiến của một số nhà vật lý có uy tín trên thế giới thì phần nhiệt động lực học phải được xem như là hệ quả của môn cơ học thống kê, được trình bày như một môn vật lý lý thuyết thực sự, có nghĩa là phát xuất từ các tiên đề, cũng tương tự như môn cơ học lượng tử chẳng hạn. Phần khác, ta cũng nên nhớ rằng môn cơ học thống kê, cùng với cơ học lượng tử và lý thuyết tương đối, hiện đang tạo nên một trong các trụ cột của vật lý hiện đại. Cuốn sách này được xây dựng trên tinh thần đó.

Một cách tóm tắt thì vật lý thống kê có thể được hiểu như là môn học khảo sát các tính chất vĩ mô của một hệ vật lý xuất phát từ các đặc tính vi mô của những hạt cấu tạo nên hệ. Nhưng các đặc tính vi mô này chỉ có thể được mô tả chính xác bởi cơ học lượng tử. Vì vậy, để hiểu được cơ sở của vật lý thống kê, điều tự nhiên là phải nắm vững các tính chất lượng tử của các hạt vi mô. Tuy nhiên, trong cuốn sách này, những kiến thức về cơ học lượng tử được yêu cầu ở mức tối thiểu. Những điều gì cần thiết sẽ được nhắc lại trong suốt giáo trình.

Cũng nên nói thêm rằng rất đáng tiếc là một số phần quan trọng của vật lý thống kê như khảo sát từ tính của vật chất, hiện tượng chuyển pha, hiện tượng vận chuyển,... không được đề cập đến trong cuốn sách này. Tác giả hy vọng rằng trong lần tái bản sau sẽ có điều kiện trình bày các vấn đề trên.

Do kinh nghiệm còn ít, thời gian lại rất hạn hẹp nên chắc chắn cuốn sách này còn nhiều thiếu sót, mong các bạn đọc vui lòng lượng thứ và chỉ dẫn để sách được hoàn thiện trong lần tái bản sau.

Tác giả xin trân trọng ngỏ lời cảm tạ đến thầy Hoàng Lan, nguyên Trưởng khoa, và thầy Lý Vĩnh Bê, Trưởng khoa Vật lý, trường ĐHSP TP. HCM đã tạo tất cả các điều kiện thuận lợi để nội dung của cuốn sách này được truyền đạt đến các sinh viên trong vài năm vừa qua. Đồng thời, tác giả cũng xin bày tỏ lòng biết ơn đến PGS-TS Nguyễn Khắc Nhạp và thầy Đặng Quang Phúc đã vui lòng để ra thì giờ quý báu đọc bản thảo sách và góp ý cho tác giả.

Ngoài ra, tác giả cũng ghi lại ở đây lời cảm ơn đến GV Nguyễn Lâm Duy và SV Nguyễn Trọng Khoa đã nỗ lực đánh máy vì tính bản thảo với lòng nhiệt tình và tận tụy nhất.

Cuối cùng, tác giả bày tỏ lòng cảm ơn đến Phòng Ấn bản trường ĐHSP TP.HCM đã làm việc tích cực để cuốn sách này mau chóng được in và đến tay bạn đọc.

TÁC GIẢ

Chương I

MÔ TẢ THỐNG KÊ HỆ VĨ MÔ

- IA Những trạng thái vĩ mô khả dĩ
- IB Phương pháp thống kê cho hệ vĩ mô
- IC Tập hợp thống kê. Nguyên lý ergodic
- ID Entropi thống kê trong lý thuyết thông tin

Vật lý thống kê có đối tượng nghiên cứu là *những hệ vĩ mô*, là những hệ chứa một số rất lớn những hạt (như electron, photon, nguyên tử, phân tử,...); những hệ này có thể tồn tại dưới những trạng thái vật lý khác nhau : khí, lỏng, rắn, plasma và bức xạ điện từ. Về phương diện đo lường, kích thước và năng lượng của một hệ vĩ mô được xác định bởi mét (và các bội số và ước số của mét) và Joule.

Trong khi đó, *hệ vĩ mô* là hệ có kích thước so sánh được với kích thước của nguyên tử, phân tử, ... tức là được đo lường bởi Å ($= 10^{-10}$ m), và năng lượng của hệ vĩ mô sẽ được đo bằng đơn vị eV ($\approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule).

Một cách đơn giản nhất để thiết lập mối quan hệ giữa một hệ vĩ mô và một hệ vi mô là thông qua hằng số Avogadro $N_A \approx 6,023 \cdot 10^{23}$ hạt.mol⁻¹. Độ lớn của hằng số N_A này cho chúng ta thấy mức độ phức hợp rất lớn của một hệ vĩ mô. Chính vì vậy mà để khảo sát các hệ vĩ mô, ta cần phải dùng *phương pháp thống kê*, để có được những đại lượng vĩ mô phát xuất từ các tính chất của các hệ vi mô.

Trong chương thứ nhất này, ta sẽ gặp những khái niệm cơ bản nhất được sử dụng trong vật lý thống kê. Điều đầu tiên là sự phân biệt giữa *trạng thái vĩ mô* và *các trạng thái vi mô khả dĩ đạt được* (*accessible microstates*) của một hệ vĩ mô, ta sẽ thấy rõ sự khác biệt giữa hai khái niệm này qua thí dụ minh họa của một hệ chỉ có hai hạt. Với thí dụ này, ta cũng sẽ đưa vào khái niệm các hạt phân biệt được và các hạt không phân biệt được; hai khái niệm cơ bản cần phải nắm vững trong việc khảo sát hệ nhiều hạt. Sau đó, phương pháp thống kê sẽ được giới thiệu để đưa ra định nghĩa của hàm phân bố thống kê. Trong các phần tiếp theo, nguyên lý ergodic được trình bày và khái niệm entropi thống kê được đưa ra dựa trên lý thuyết thông tin trong trường hợp tổng quát nhất.

I.A Những trạng thái vĩ mô khả dĩ

I.A.1 Trạng thái vĩ mô của một hệ vật lý

Trạng thái của một hệ vật lý mà ta có thể mô tả bởi các đại lượng vĩ mô, cảm nhận trực tiếp bởi con người được gọi là trạng thái vĩ mô của hệ. Ví dụ như nếu ta xét một khối khí thì các đại lượng vĩ mô này có thể là thể tích, nhiệt độ, ... của khối khí. Như vậy, một trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bởi các điều kiện mà hệ phụ thuộc. Chẳng hạn đối với một hệ không tương tác với môi trường bên ngoài (hệ cô lập), thì năng lượng và số hạt tạo thành hệ luôn có giá trị xác định.

I.A.2 Trạng thái vi mô lượng tử của một hệ vật lý

Theo quan điểm của cơ học lượng tử, trạng thái vật lý của một hạt tại một thời điểm t được biểu diễn bởi một vectơ trong không gian trạng thái, đó là vectơ trạng thái ket $|\psi(t)\rangle$.

Sự tiến hóa theo thời gian của một trạng thái vi mô được mô tả bởi phương trình Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (I.1)$$

trong đó \hat{H} là toán tử Hamilton, toán tử liên kết với năng lượng, bằng tổng của toán tử động năng \hat{T} và toán tử thế năng tương tác \hat{U} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (I.2)$$

Nếu gọi $|\vec{r}\rangle$ là vectơ riêng tương ứng với vị trí \vec{r} của hạt, tích vô hướng

$$\langle \vec{r} | \psi(t) \rangle = \psi(\vec{r}, t) \quad (I.3)$$

cho ta hàm sóng, đặc trưng đầy đủ cho trạng thái vật lý của hệ.

Trong trường hợp hệ bảo toàn (\hat{H} độc lập đối với thời gian t), năng lượng E_i của hệ ở trạng thái i được xác định bởi phương trình trị riêng:

$$\hat{H}|\phi_\ell^i\rangle = E_\ell|\phi_\ell^i\rangle$$

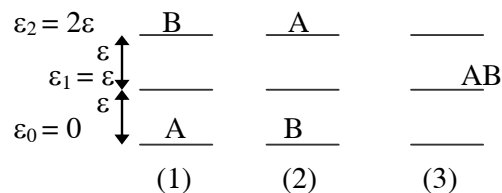
với $i = 1, 2, \dots, g_i$ cho biết sự suy biến của hệ.

Tổng quát hơn, khi đối tượng nghiên cứu là một hệ nhiều hạt thì hàm sóng $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f)$ theo các biến số là tọa độ q_i sẽ đặc trưng đầy đủ cho hệ hạt. Ở đây, f là số lượng tử của hệ.

Chú ý rằng khi ta nói đến trạng thái vi mô của một hệ vĩ mô thì ta ngầm hiểu rằng đó chính là trạng thái vi mô lượng tử. Còn nếu ta nhấn mạnh đến trạng thái vi mô cổ điển thì có nghĩa là tính chất của hệ được khảo sát thông qua cơ học cổ điển Newton như ta sẽ thấy. Dĩ nhiên rằng khi này, kết quả của chúng ta thu được chỉ là gần đúng mà thôi.

Thông thường thì một hệ vĩ mô luôn được đặt dưới một số điều kiện (vĩ mô) nào đó gọi là *hạn chế* (*constraint*), chẳng hạn như đối với một khối khí cô lập, không tương tác với môi trường bên ngoài thì năng lượng và số hạt của hệ xem như là những điều kiện do môi trường bên ngoài áp đặt cho hệ, và dĩ nhiên là hai đại lượng này là không đổi. Khi đó sẽ tồn tại một số những trạng thái vi mô khác nhau của hệ tương ứng với cùng một trạng thái vĩ mô này. Số trạng thái vi mô này thường được kí hiệu là Ω , đóng vai trò trọng yếu trong việc nghiên cứu vật lý thống kê.

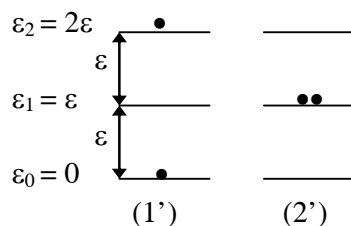
Ví dụ: Để dễ hiểu vấn đề, ta sẽ xét một hệ nhiều hạt đơn giản gồm chỉ hai hạt phân biệt được, tức là có thể đánh dấu được là hạt A và hạt B. Hai hạt này được phân bố trên ba mức năng lượng cách đều nhau là $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon$, và $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$. Giả sử năng lượng toàn phần của hệ được ấn định bằng: $E = 2\varepsilon$. Ta hãy xét những trạng thái vi mô khả dĩ của hệ tương ứng với trạng thái vĩ mô này.



H.I.1

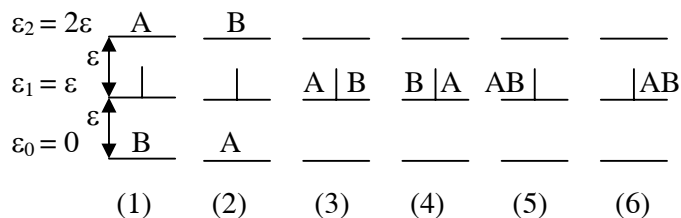
Ta có thể đếm số trạng thái vi mô bằng cách dùng sơ đồ như hình trên: các hạt A và B được sắp xếp trên các mức năng lượng sao cho tổng năng lượng của hai hạt bằng 2ε . Vậy, có tất cả là 3 trạng thái vi mô khả dĩ: (1), (2), và (3); $\Omega = 3$. Vì hai hạt A và B phân biệt được nên hai trạng thái vi mô (1) và (2) phải được xem là khác nhau.

Nếu ta giả sử hai hạt tạo thành hệ là không phân biệt được thì ta sẽ có sơ đồ sau:



Vậy khi này ta có $\Omega = 2$, nhỏ hơn so với trường hợp hệ các hạt phân biệt được.

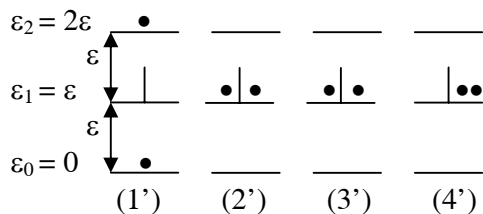
Bây giờ ta giả sử rằng mức năng lượng ε_1 suy biến bậc 2 (tức là ở mức năng lượng ε_1 , sẽ có hai trạng thái lượng tử khác nhau). Khi hai hạt là phân biệt được, ta có $\Omega = 6$ như được biểu diễn trong sơ đồ sau:



H.I.3

(Ở đây, ta giả thiết rằng hai hạt có thể cùng ở một trạng thái lượng tử).

Còn khi hai hạt là không phân biệt được, ta sẽ có $\Omega = 4$.



H.I.4

I.A.3 Trạng thái vi mô cổ điển

Ở một mức độ gần đúng nào đó, trạng thái vi mô của một hệ vĩ mô có thể được mô tả bởi cơ học cổ điển. Ta sẽ xét trường hợp đơn giản nhất là trường hợp một hạt chuyển động một chiều và sẽ mở rộng cho trường hợp tổng quát hơn.

a) Một hạt chuyển động một chiều

Với khái niệm *bậc tự do* là số tọa độ cần thiết để xác định vị trí của hạt thì trường hợp đơn giản này là hệ có một bậc tự do. Ta biết rằng trong cơ học cổ điển, trạng thái cơ học của một hạt được mô tả bởi tọa độ suy rộng q và động lượng suy rộng p , là nghiệm của hệ phương trình Hamilton:

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \end{cases} \quad (I.5a)$$

$$\begin{cases} \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \end{cases} \quad (I.5b)$$

với H là hàm Hamilton của hệ.

Như vậy, ta có thể nói rằng trạng thái cơ học (cổ điển) của hạt tại mỗi thời điểm t được biểu diễn bằng một điểm có tọa độ (q, p) gọi là *điểm pha* trong không gian tạo bởi hai trục tọa độ \vec{Oq} và \vec{Op} gọi là *không gian pha* μ , là không gian hai chiều. Vì các đại lượng q và p biến thiên theo thời gian nên điểm pha (q, p) vạch thành một đường trong không gian pha; đó là *quỹ đạo pha*.

Ví dụ: Xét một dao động tử điều hòa tuyến tính có động năng $T = \frac{p^2}{2m}$ và thế năng $U = \frac{1}{2}m\omega^2q^2$,

với m và ω là khối lượng và tần số góc của dao động tử. Ta có hàm Hamilton:

$$H = T + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2,$$

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m},$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -m\omega^2q,$$

$$\ddot{q} = \frac{\dot{p}}{m} = -\omega^2q.$$

Ta có phương trình vi phân theo q :

$$\ddot{q} + \omega^2q = 0.$$

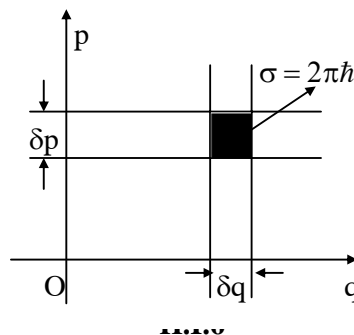
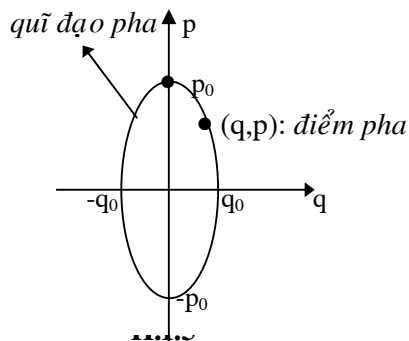
$\Rightarrow q = q_0 \sin(\omega t + \varphi)$, với q_0, φ là hai hằng số phụ thuộc điều kiện đầu.

$\Rightarrow p = m\dot{q} = p_0 \cos(\omega t + \varphi)$, $p_0 = m\omega q_0$.

Để tìm quỹ đạo pha, ta thiết lập hệ thức giữa q và p độc lập với t :

$$\frac{q^2}{q_0^2} + \frac{p^2}{p_0^2} = 1.$$

Vậy quỹ đạo pha là một ellip có các bán trục là q_0 và $p_0 = m\omega q_0$.



Để đếm số trạng thái vi mô khả dĩ của hạt khi trạng thái cơ học của hạt được biểu diễn trong không gian pha, ta chia đều các trục \overline{Oq} và \overline{Op} thành những lượng nhỏ δq và δp . Như vậy, không gian pha trong trường hợp này là mặt phẳng được phân thành những ô chữ nhật nhỏ, mỗi ô có diện tích bằng $\sigma = \delta q \delta p$. Một trạng thái cơ học của hạt tương ứng với một điểm pha nằm trong ô này. Cách mô tả càng chính xác khi σ càng nhỏ: trong cơ học cổ điển, σ được chọn nhỏ tùy ý, tức là một ô sẽ trở thành một điểm chính là điểm pha.

Chú ý rằng theo cơ học lượng tử, nguyên lý bất định Heisenberg cho ta hệ thức: $\delta q \delta p \geq 2\pi\hbar$, với $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h là hằng số Planck). Tức là không tồn tại một trạng thái cơ học với các đại lượng q và p cùng được xác định với độ chính xác tùy ý. Vậy mỗi trạng thái vi mô của hạt phải được biểu diễn bởi một ô có diện tích bằng $\sigma_0 = \delta q \delta p = 2\pi\hbar$, chứ không phải bởi một điểm pha như trong cơ học cổ điển.

b) Trường hợp hệ có f bậc tự do

Tức là khi này, hệ được mô tả bởi f tọa độ suy rộng (q_1, q_2, \dots, q_f) và f động lượng suy rộng (p_1, p_2, \dots, p_f) .

Ví dụ:

- Hệ gồm một hạt chuyển động trong không gian ba chiều có vị trí xác định bởi ba tọa độ $(q_1 \equiv x, q_2 \equiv y, q_3 \equiv z)$, vậy hệ này có ba bậc tự do: $f = 3$. Không gian pha tương ứng sẽ là không gian pha 6 chiều: $(q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3)$. Mỗi ô đặc trưng cho một trạng thái vi mô có thể tích $(\delta q \delta p)^3$.

- Hệ có N hạt: vì mỗi hạt có ba bậc tự do nên hệ có số bậc tự do là: $f = 3N$. Hệ này tương ứng với không gian pha $6N$ chiều.

Vậy tập hợp các đại lượng $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ tương ứng với một điểm pha trong không gian pha $2f$ chiều, gọi là không gian K, để phân biệt với không gian pha μ có hai chiều.

Tương tự trên, mỗi trạng thái cơ học của hệ có f bậc tự do được biểu diễn bởi một "ô" có thể tích thỏa điều kiện: $\delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_f \cdot \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_f = \sigma^f$ với σ nhỏ tùy ý theo cơ học cổ điển.

Nhưng theo cơ học lượng tử, mỗi trạng thái vi mô của hệ trên được biểu diễn bởi một "ô" có thể tích thỏa điều kiện: $\delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_f \cdot \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_f \geq (2\pi\hbar)^f$ tuân theo nguyên lý bất định Heisenberg. Vậy, đối với hệ N hạt chẳng hạn, thì mỗi trạng thái tương ứng với một ô trong không gian pha có thể tích $(2\pi\hbar)^{3N} = h^{3N}$.

I.A.4 Mật độ trạng thái

Xét trường hợp năng lượng E của hệ vi mô có phổ liên tục. Ta chia năng lượng E ra từng phần nhỏ δE sao cho δE vẫn chứa một số lớn những trạng thái vi mô khả dĩ. Gọi $\Omega(E)$ là số trạng thái vi mô khả dĩ có năng lượng ở trong khoảng E và $E + \delta E$. Khi δE đủ nhỏ mà $\Omega(E)$ có thể được viết:

$$\Omega(E) = \rho(E) \cdot \delta E, \tag{I.6}$$

(với δE đủ nhỏ, ta chỉ giữ lại số hạng đầu)

trong đó $\rho(E)$ độc lập với độ lớn δE , thì $\rho(E)$ được gọi là mật độ trạng thái, vì thực chất thì theo công thức trên, $\rho(E)$ là số trạng thái vi mô có được trong một đơn vị năng lượng.

I.A.5 Sự phụ thuộc của số trạng thái vi mô khả dĩ theo năng lượng

Xét trường hợp một khối khí gồm N phân tử giống nhau chứa trong một bình có thể tích V. Năng lượng toàn phần của khối khí là

$$E = K + U + E_{int},$$

trong đó, K là động năng của chuyển động tịnh tiến của các phân tử khí được tính theo động lượng \vec{p}_i của khối tâm mỗi phân tử; K chỉ phụ thuộc các động lượng này:

$$K = K(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2.$$

Đại lượng $U = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ biểu thị thế năng tương tác giữa các phân tử, phụ thuộc khoảng cách tương đối giữa các phân tử, tức là chỉ phụ thuộc vào vị trí khối tâm của các phân tử.

Cuối cùng nếu các phân tử không phải là đơn nguyên tử, các nguyên tử của mỗi phân tử có thể quay hoặc dao động đối với khối tâm, các chuyển động nội tại này được đặc trưng bởi các tọa độ nội tại tại Q_1, Q_2, \dots, Q_M và động lượng nội tại tại P_1, P_2, \dots, P_M . Như vậy, E_{int} là năng lượng của các chuyển động nội tại này và chỉ phụ thuộc vào Q_i và P_i (nếu là phân tử đơn nguyên tử thì $E_{int} = 0$).

Trường hợp đặc biệt đơn giản là $U \equiv 0$: tương tác giữa các phân tử rất nhỏ so với các số hạng khác, có thể bỏ qua. Khi đó, ta có hệ khí lý tưởng. Trường hợp này xảy ra khi mật độ phân tử N/V rất nhỏ làm cho khoảng cách trung bình giữa các phân tử trở nên rất lớn.

Giả sử rằng ta xét khối khí lý tưởng ở giới hạn cổ điển. Khi này, số trạng thái vi mô khả dĩ $\Omega(E)$ có năng lượng trong khoảng $(E, E + \delta E)$ sẽ bằng số điểm pha trong không gian pha giới hạn bởi E và $E + \delta E$:

$$\Omega(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \cdot d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \cdot dQ_1 dQ_2 \dots dQ_M \cdot dP_1 dP_2 \dots dP_M, \text{ trong đó: } d\vec{r}_i = dx_i dy_i dz_i \text{ và } d\vec{p}_i = dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}.$$

Vì $\int d\vec{r}_i = V$ nên:

$$\Omega(E) \propto V^N \Omega_1(E), \quad (\text{I.7a})$$

với:

$$\Omega_1(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \cdot dQ_1 dQ_2 \dots dQ_M \cdot dP_1 dP_2 \dots dP_M. \text{ độc lập đối với } V.$$

Hơn nữa, trong trường hợp khí đơn nguyên tử: $E_{int} = 0$, và

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2,$$

gồm $3N = f$ số hạng toàn phương.

Vậy trong không gian f -chiều của động lượng, phương trình $E = \text{const}$ biểu diễn một mặt cầu bán kính $R(E) = (2mE)^{1/2}$.

Số trạng thái như vậy bằng số điểm pha nằm giữa hai mặt cầu có bán kính $R(E)$ và $R(E+\delta E)$. Mà số trạng thái Φ chứa trong khối cầu bán kính $R(E)$ được tính:

$$\Phi(E) \propto R^f = (2mE)^{f/2},$$

nên

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} dE.$$

Vậy:

$$\Omega(E) \propto E^{f/2-1} = E^{3N/2-1} \cong E^{3N/2}.$$

Phối hợp kết quả trên với (I.7a), ta có:

$$\boxed{\Omega(E) = AV^N E^{3N/2}}, \quad (\text{I.7b})$$

với N có độ lớn khoảng bằng hằng số Avogadro. Tức là $\Omega(E)$ tăng rất nhanh theo N .

Tổng quát hơn trường hợp đặc biệt trên, ta có thể chứng minh rằng:

$$\boxed{\Omega(E) \propto E^f}. \quad (\text{I.7c})$$

Tức là số trạng thái $\Omega(E) \propto E^f$ là hàm tăng rất nhanh theo năng lượng, đó là tính chất rất quan trọng của cơ học thống kê của hệ vĩ mô.

Chú ý rằng trong công thức (I.7c) ở trên, điều ta cần chú ý là độ lớn chứ không phải giá trị chính xác của $\Omega(E)$, do đó, ta không quan tâm đến số mũ của E là f hay là một số hạng cùng độ lớn với f .

I.B Phương pháp thống kê cho hệ vĩ mô

I.B.1 Hàm phân bố thống kê

Trước khi đưa vào định nghĩa hàm phân bố thống kê, ta nhắc lại ngắn gọn vài khái niệm cơ bản trong lý thuyết xác suất:

Một biến cố được gọi là *ngẫu nhiên* khi ta không có đủ thông tin để biết trước kết quả. Kết quả của một biến cố như vậy được gọi là biến ngẫu nhiên.

Ví dụ:

Kết quả của việc ném một con xúc sắc, hoặc:

Vận tốc của một phân tử khí sau một lần va chạm với một phân tử khác

là các biến ngẫu nhiên. □

Gọi tập hợp các biến cố này là $\{e_m; m = 1, 2, \dots\}$, và gọi N_m là số lần biến cố e_m xuất hiện sau N phép thử đồng nhất (tức là các phép thử được thực hiện trong cùng các điều kiện giống nhau).

Xác suất của biến cố e_m được định nghĩa là:

$$P_m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_m}{N},$$

N_m gọi là số biến cố thuận lợi.

Vì $N_m, N \geq 0$ và $N_m \leq N$, ta có ngay tính chất của P_m :

$$0 \leq P_m \leq 1.$$

Trong đó, $P_m = 1$ cho ta biến cố chắc chắn và $P_m = 0$ khi biến cố là bất khả (không thể xảy ra).

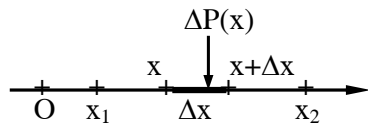
Trường hợp biến ngẫu nhiên có giá trị thực, liên tục trong khoảng (x_1, x_2) với x là một giá trị trong khoảng này: $x \in (x_1, x_2)$, và Δx là gia số tại x , ta gọi $\Delta N(x)$ là số lần biến cố cho ta kết quả ở trong khoảng $(x, x + \Delta x)$, xác suất để điều này xảy ra là:

$$\Delta P(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N(x)}{N}, \quad (\text{I.8})$$

Khi đó, nếu tồn tại một hàm số thực $\rho(x)$ sao cho:

$$\rho(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P(x)}{\Delta x}, \quad (\text{I.9})$$

thì hàm $\rho(x)$ được gọi là *mật độ xác suất*, hay *hàm phân bố thống kê* tính tại x .



H.I.7

Ta có thể viết biểu thức của xác suất nguyên tố là:

$$dP(x) = \rho(x).dx. \quad (\text{I.10})$$

(Ta có thể hiểu rằng ta đã khai triển Taylor của $dP(x)$ theo dx và chỉ giữ lại số hạng đầu).

Trong trường hợp ta có ba biến ngẫu nhiên liên tục, độc lập nhau (x, y, z), ta sẽ có hàm phân bố thống kê là hàm theo (x, y, z) : $\rho(x, y, z)$. Xác suất nguyên tố để x, y, z ở trong khoảng $(x, x+dx)$, $(y, y+dy)$, $(z, z+dz)$ được viết:

$$dP(x, y, z) = \rho(x, y, z).dxdydz. \quad (\text{I.11a})$$

Ta có thể viết ngắn gọn hơn:

$$dP(\vec{r}) = \rho(\vec{r}).d\vec{r}, \quad (\text{I.11b})$$

trong đó, $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$, $d\vec{r} = dx dy dz$ là vectơ tọa độ và thể tích nguyên tố trong không gian ba chiều qui về hệ trục tọa độ Descartes.

• **Cộng xác suất:** Nếu hai biến cố e_1 và e_2 là hai biến cố xung khắc (không thể xảy ra đồng thời), thì xác suất để e_1 hoặc e_2 xảy ra là

$$P(e_1 \text{ hoặc } e_2) = P(e_1) + P(e_2), \quad (\text{I.12})$$

với $P(e_1)$ và $P(e_2)$ lần lượt là xác suất để xảy ra e_1 và xác suất để xảy ra e_2 .

Từ công thức (I.12) trên, ta suy ra *điều kiện chuẩn hóa*:

$$\sum_m P_m = 1, \quad (\text{I.13})$$

và khi biến ngẫu nhiên là liên tục, xác suất để x ở trong khoảng (a, b) hoặc để $(x, y, z) \in \mathcal{D}$ được viết:

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b \rho(x) \cdot dx \quad (\text{I.14a})$$

$$P(\vec{r} \in \mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \quad (\text{I.14b})$$

• **Nhân xác suất:** Khi hai biến cố e_1 và e_2 độc lập nhau (tức là việc xảy ra biến cố này không ảnh hưởng đến việc xảy ra biến cố khác), xác suất để e_1 và e_2 xảy ra đồng thời là:

$$P(e_1 \text{ và } e_2) = P(e_1) \cdot P(e_2). \quad (\text{I.15})$$

Khi hai biến liên tục, độc lập x và y có hàm phân bố thống kê lần lượt là $\rho(x)$ và $\rho(y)$, xác suất nguyên tố để ta có đồng thời $x \in (x, x+dx)$ và $y \in (y, y+dy)$ là

$dP(x, y) = dP_1(x) \cdot dP_2(y) = \rho_1(x) dx \cdot \rho_2(y) dy = \rho_1(x) \cdot \rho_2(y) \cdot dx dy$, trong đó $dP_1(x)$ và $dP_2(y)$ là xác suất nguyên tố để $x \in (x, x+dx)$ và $y \in (y, y+dy)$.

Vậy, ta sẽ định nghĩa hàm phân bố thống kê của hai biến (x, y) :

$$\rho(x, y) = \rho_1(x) \cdot \rho_2(y), \quad (\text{I.16})$$

để có

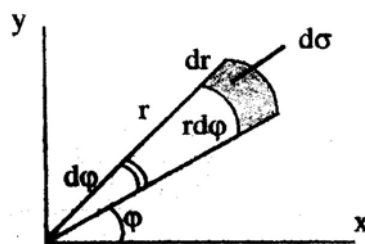
$$dP(x, y) = \rho(x, y) \cdot dx dy. \quad (\text{I.17})$$

Một trường hợp quan trọng mà ta thường gặp là phải tính $\rho(x)$ khi đã biết $\rho(x, y)$. Khi đó, ta sẽ sử dụng tính chất sau:

$$dP_1(x) = \rho_1(x) dx = \int_{\mathcal{D}_y} \rho(x, y) \cdot dx dy \quad (\text{I.18a})$$

$$\Rightarrow \rho(x) = \int_{\mathcal{D}_y} \rho(x, y) \cdot dy \quad (\text{I.18b})$$

Ví dụ 1: Hàm phân bố thống kê trong tọa độ cực (r, φ) .



H.1.8

Vì $dP(x, y) = \rho(x, y) \cdot dx dy \rightarrow dP(r, \varphi) = \rho(r, \varphi) \cdot d\sigma$.

Cần chú ý rằng diện tích nguyên tố $dx dy$ khi chuyển sang tọa độ cực là $d\sigma$ thì không phải là tích $dr d\varphi$. Ta cần phải tính diện tích này bằng cách cho r biến thiên một lượng dr và φ biến thiên một lượng $d\varphi$. Diện tích nguyên tố trong tọa độ cực khi này sẽ là:

$$d\sigma = r dr d\varphi.$$

(Chú ý rằng ta đã không lấy hai cạnh dr và $(r+dr).d\varphi$ mà lấy dr và $r d\varphi$). Vậy:

$$d\rho(r) = \rho(r, \varphi). r dr d\varphi$$

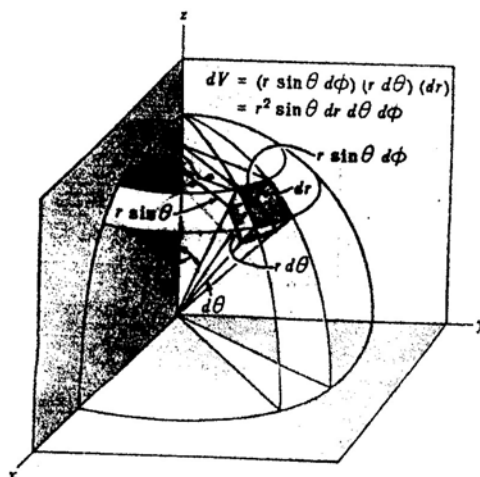
Để tính $\rho(r)$ khi biết $\rho(r, \varphi)$, ta giả sử $\rho(r, \varphi) = C = \text{const.}$

$$\text{Theo (I.18a): } dP_1(r) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \rho(r, \varphi). r dr d\varphi = Cr dr \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\Rightarrow dP_1(r) = \rho(r) dr = 2\pi Cr dr \Rightarrow \rho(r) = 2\pi Cr$$

Vậy $\rho(r)$ được phân bố tuyến tính theo r . \square

Ví dụ 2: Hàm phân bố thống kê trong tọa độ cầu (r, θ, φ) .



H.I.9

Trong tọa độ cầu (r, θ, φ) , thể tích nguyên tố dV được tính bằng cách cho r, θ, φ biến thiên các lượng nhỏ $dr, d\theta, d\varphi$. Khi đó, theo hình vẽ, ta có được:

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$\Rightarrow dP(r, \theta, \varphi) = \rho(r, \theta, \varphi). r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

Để tính $\rho(r)$ khi đã biết $\rho(r, \theta, \varphi)$ chẳng hạn, ta giả sử rằng: $\rho(r, \theta, \varphi) = C = \text{const.}$ Khi đó, tương tự như công thức (I.18a), ta có:

$$d\rho(r) = \int_{\varphi, \theta} dP(r, \theta, \varphi) = \int_{\theta, \varphi} \rho(r, \theta, \varphi). r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \int_{\theta, \varphi} Cr^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \Rightarrow dP(r) = Cr^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi$$

Tích số của hai tích phân sau cho ta góc khối 4π nên

$$dP(r) = 4\pi Cr^2 dr.$$

$$\text{Mà } dP(r) = \rho(r) dr \Rightarrow \rho(r) = 4\pi Cr^2. \square$$

Chú ý: Để tính thể tích nguyên tố khi đổi hệ trục tọa độ, ta có thể dùng Jacobien:

$$\bullet d\sigma = \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \varphi)} \right| dr d\varphi, \text{ với } I = \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \end{vmatrix}$$

Với $x=r\cos\varphi$, $y=r\sin\varphi \Rightarrow I = r$.

$$\Rightarrow d\sigma=rdrd\varphi.$$

• $d\tau = \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} \right| drd\theta d\varphi$, với

$$J = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix}$$

Với $x=r.\sin\theta.\cos\varphi$, $y=r.\sin\theta.\sin\varphi$, $z=r\cos\theta$.

$$\Rightarrow I=r^2\sin\theta.$$

$$\Rightarrow dV = r^2\sin\theta\sin\theta dr d\varphi. \quad \square$$

I.B.2 Giá trị trung bình của một biến ngẫu nhiên

Nếu $P(u_i)$ là xác suất để biến ngẫu nhiên u có giá trị u_i , giá trị trung bình \bar{u} của u được tính:

$$\bar{u} = \frac{\sum_i P(u_i).u_i}{\sum_i P(u_i)}. \quad (I.19a)$$

Ta có ngay kết quả khi u là một hằng số $\bar{u} = u = \text{const}$ (trị trung bình của một hằng số là bằng chính hằng số đó).

Trường hợp biến ngẫu nhiên u biến thiên liên tục, ta có công thức:

$$\bar{u} = \frac{\int u.dP(u)}{\int dP(u)} = \frac{\int u.\rho(u).du}{\int \rho(u)du}. \quad (I.19b)$$

Khi ta có một hàm $f(u)$ theo biến ngẫu nhiên u (ví dụ như ta muốn tính động năng E_d của một phân tử khí theo biến ngẫu nhiên là vận tốc v của phân tử khí chẳng hạn, ta sẽ có hàm: $E_d = f(v) = \frac{1}{2}mv^2$,

với m là khối lượng của phân tử khí, ta có công thức tính giá trị trung bình của hàm này như sau:

$$\overline{f(u)} = \frac{\sum_i f(u_i).P(u_i)}{\sum_i P(u_i)}, \quad (I.20a)$$

và khi biến ngẫu nhiên có giá trị liên tục trong khoảng (a,b) :

$$\overline{f(u)} = \frac{\int_a^b f(u).dP(u)}{\int_a^b dP(u)} = \frac{\int_a^b f(u).\rho(u)du}{\int_a^b \rho(u)du}. \quad (I.20b)$$

Ta cũng có công thức tương tự khi phải tính trị trung bình của hàm $f(u,v)$ theo hai biến ngẫu nhiên độc lập u và v :

$$\overline{f(u, v)} = \frac{\sum_i \sum_j P(u_i, v_j).f(u_i, v_j)}{\sum_i \sum_j P(u_i, v_j)}, \quad (I.21a)$$

trong đó: $P(u_i, v_j) = P_u(u_i) \cdot P_v(v_j)$ với $P_u(u_i)$ và $P_v(v_j)$ lần lượt là xác suất để các biến u, v có giá trị u_i và v_j .

Khi các biến u, v nhận các giá trị liên tục: $u \in (a, b)$; $v \in (c, d)$, giá trị trung bình của hàm $f(u, v)$ được tính:

$$\overline{f(u, v)} = \frac{\int_a^b \int_c^d f(u, v) \cdot dP(u, v)}{\int_a^b \int_c^d dP(u, v)} = \frac{\int_a^b \int_c^d f(u, v) \cdot \rho(u, v) \cdot du dv}{\int_a^b \int_c^d \rho(u, v) \cdot du dv}. \quad (I.21b)$$

Chú ý rằng tất cả các công thức (I.19a,b), (I.20a,b), và (I.21a,b) đều trở nên đơn giản hơn nếu ta có các điều kiện chuẩn hóa:

$$\sum_i P(u_i) = 1, \quad (I.22a)$$

$$\int_a^b dP(u) = 1, \quad (I.22b)$$

$$\sum_i \sum_j P(u_i, v_j) = 1, \quad (I.22c)$$

và

$$\int_a^b \int_c^d dP(u, v) = 1, \quad (I.22d)$$

Khi có hai hàm $f(u)$ và $g(u)$ cùng biến thiên theo biến ngẫu nhiên u , ta có:

$$\overline{f(u) + g(u)} = \overline{f(u)} + \overline{g(u)}, \quad (I.23a)$$

Chứng minh

Giả sử ta đã có các điều kiện chuẩn hóa được thỏa. Khi này, theo định nghĩa:

$$\begin{aligned} \overline{f(u) + g(u)} &= \sum_i P(u_i) [f(u_i) + g(u_i)] = \sum_i P(u_i) f(u_i) + \sum_i P(u_i) g(u_i) \\ &= \overline{f(u)} + \overline{g(u)}. \quad \square \end{aligned}$$

Tổng quát, ta có:

$$\overline{cf(u)} = c \cdot \overline{f(u)}. \quad (I.23b)$$

Tương tự, ta cũng chứng minh được rằng

$$\overline{f(u) \cdot g(u)} = \overline{f(u)} \cdot \overline{g(u)}. \quad (I.23c)$$

I.B.3 Thăng giáng của một đại lượng ngẫu nhiên

Để đánh giá sự sai lệch trung bình của một biến ngẫu nhiên u đối với giá trị trung bình \bar{u} của biến này, một cách tự nhiên, ta sẽ tính đại lượng $\overline{\Delta u}$ với $\Delta u = u - \bar{u}$ là độ lệch khỏi giá trị trung bình. Nhưng:

$$\overline{\Delta u} = \overline{u - \bar{u}} = \bar{u} - \bar{u},$$

vì $\bar{\bar{u}} = \bar{u}$, nên

$$\overline{\Delta u} = 0, \quad (I.24a)$$

vì lý do là các thăng giáng của biến u quanh giá trị \bar{u} đã bù trừ lẫn nhau khi u lớn hơn hoặc nhỏ hơn \bar{u} .

Như vậy, ta phải tính giá trị trung bình của bình phương độ lệch, tức là phương sai $(\Delta u)^2$:

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

Vậy, ta có:

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{u^2} - \bar{u}^2, \quad (\text{I.24b})$$

Độ thăng giáng của u được định nghĩa bởi

$$\sigma = \sqrt{\overline{(\Delta u)^2}} = \sqrt{\overline{u^2} - \bar{u}^2}, \quad (\text{I.24c})$$

Trong hai phần tiếp theo, ta sẽ khảo sát hai phân bố thống kê quan trọng, rất thường gặp trong các vấn đề của vật lý thống kê.

I.B.4 Phân bố nhị thức

Xét phép thử gieo đồng tiền. Mỗi lần gieo có hai khả năng: mặt số hoặc mặt hình hiện ra, được kí hiệu lần lượt là (+) và (-), và xác suất lần lượt là P_+ và P_- . Điều kiện chuẩn hóa cho ta:

$$P_+ + P_- = 1.$$

Ta tính xác suất $P(N, n)$ để có n lần biến cố (+) xuất hiện sau N lần thử ($n \leq N$):

Giả sử sau N lần thử, ta có một chuỗi biến cố:

$$S_1 : \underbrace{(+)(+)\dots(+)}_n \underbrace{(-)(-)\dots(-)}_{N-n}$$

Xác suất để có chuỗi này là: $P(S_1) = P_+^n P_-^{N-n}$

Tương tự, ta có thể có một chuỗi S_i những biến cố với biến cố (+) xuất hiện n lần và biến cố (-) xuất hiện $N-n$ lần, với xác suất: $P(S_i) = P_+^n P_-^{N-n}$.

Vì hai chuỗi biến cố khác nhau là xung khắc, $P(N, n)$ là tổng của tất cả các chuỗi có n lần biến cố (+) và $N-n$ biến cố (-). Đó là cách sắp xếp khác nhau của n biến cố (+) trong N biến cố, tức là bằng:

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Vậy

$$P(N, n) = \sum_i P(S_i) = C_N^n P(S_i) = C_N^n P_+^n P_-^{N-n}.$$

Cuối cùng, ta có

$$\boxed{P(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} P_+^n P_-^{N-n}}. \quad (\text{I.25})$$

Phân bố này được gọi là *phân bố nhị thức*.

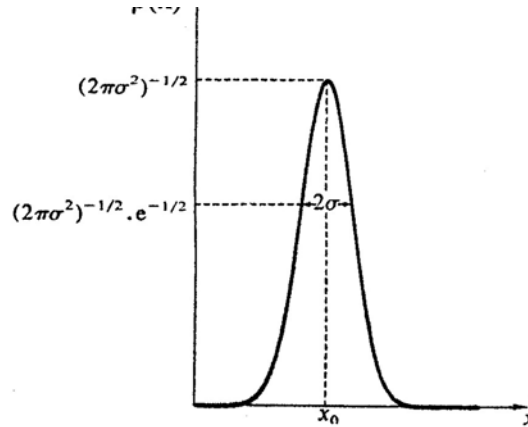
Chú ý rằng ta có công thức khai triển nhị thức:

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^N C_N^n a^n b^{N-n}.$$

Từ đó, ta có thể kiểm chứng điều kiện chuẩn hóa của $P(N, n)$:

$$\sum_{n=0}^N P(N, n) = \sum_{n=0}^N C_N^n P_+^n P_-^{N-n} = (P_+ + P_-)^N = 1.$$

I.B.5 Phân bố Gauss (phân bố chuẩn)



H.I.10

Phân bố Gauss là phân bố liên tục, có hàm phân bố thống kê cho bởi:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} \quad (I.26)$$

Trong đó, x_0 là vị trí của phân bố; đường biểu diễn của $\rho(x)$ theo x đối xứng qua đường thẳng $x = x_0$, và σ được gọi là bề rộng của phân bố. Ta thấy đường biểu diễn $\rho(x)$ có dạng hình chuông.

I.C Tập hợp thống kê. Nguyên lý ergodic

I.C.1 Sự tiến hóa theo thời gian của một hệ vĩ mô

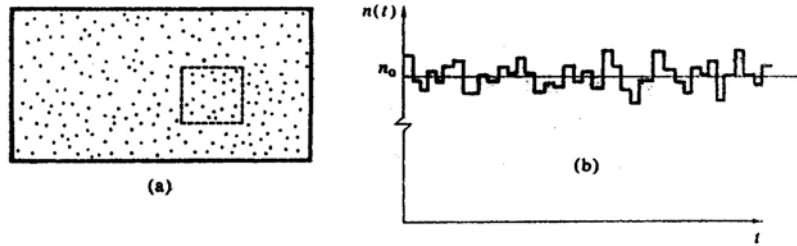
Cơ học thống kê có mục đích là mô tả chính xác nhất có thể được những tính chất vĩ mô của một hệ vĩ mô, xuất phát từ những đặc tính vi mô của những hạt cấu tạo nên hệ. Muốn vậy, trên nguyên tắc, ta phải tính được biểu thức của hàm Hamilton của hệ. Nhưng điều này không thể được, vì ở mức độ vi mô, hàm Hamilton chỉ có thể tính gần đúng; hệ vĩ mô không bao giờ ở trạng thái hoàn toàn dừng (là trạng thái có những đại lượng đặc trưng không đổi theo thời gian), mà lại tiến hóa theo thời gian.

Mặt khác, ta cũng không thể hoàn toàn cô lập một hệ để khảo sát, vì những tương tác của hệ với môi trường bên ngoài tuy không đáng kể ở mức độ vĩ mô, nhưng lại không thể tính hoàn toàn chính xác ở mức độ vi mô.

Vì những lý do trên, ta không thể theo dõi chi tiết những tính chất vi mô của một hệ vĩ mô mà phải dùng phương pháp thống kê để tính những thăng giáng gây ra do sự không ổn định về mặt vi mô của hệ.

I.C.2 Trị trung bình theo thời gian

Giả sử ta xét một đại lượng có giá trị $f(t)$ biến thiên theo thời gian t của một hệ ở trạng thái cân bằng, chẳng hạn như số phân tử khí $n(t)$ trong một thể tích V nào đó của bình chứa. Rõ ràng rằng $n(t)$ có giá trị thay đổi theo thời gian t , vì những phân tử khí chuyển động hỗn loạn. Đường biểu diễn $n(t)$ được cho trên hình vẽ:

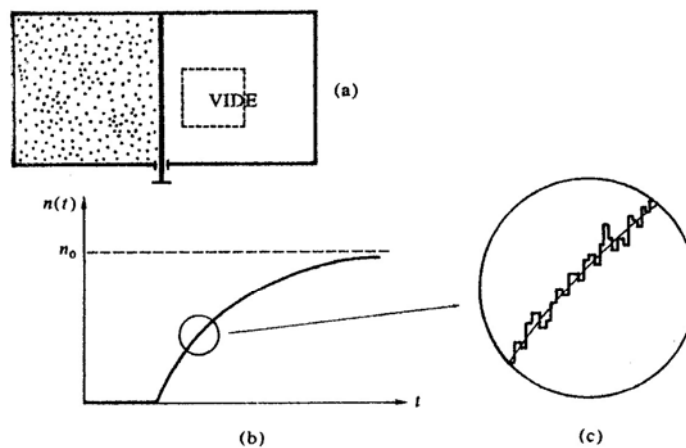


H.I.11

Trị trung bình theo thời gian của $f(t)$ được định nghĩa:

$$\hat{f} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} f(t) dt. \quad (I.27)$$

Theo định nghĩa này thì đối với hệ vĩ mô ở trạng thái cân bằng, \hat{f} độc lập với t_0 , là thời điểm từ đó bắt đầu phép đo. Nhưng đối với hệ có những thay đổi vĩ mô, với những khoảng thời gian τ mà ta thực hiện phép đo thì \hat{f} chỉ mô tả hệ ở trạng thái cân bằng mới mà không giữ lại được dấu tích của sự biến thiên. Ví dụ như khi ta rút vách ngăn trong bình chứa, số phân tử trong thể tích V tăng nhanh và sau đó đạt giá trị ổn định với những thăng giáng nhỏ. Trị trung bình theo thời gian \hat{n} của số phân tử khí trong V chỉ cho ta biết trạng thái cân bằng mới được thiết lập sau đó.



H.I.12

I.C.3 Trị trung bình trên tập hợp

Thay vì khảo sát một hệ vĩ mô duy nhất theo thời gian như ở trên, ta có thể tạo ra một số lớn những hệ giống nhau, đặt dưới cùng những điều kiện vĩ mô. Ví dụ như ta chuẩn bị một số rất nhiều những bình chứa có cùng kích thước, cho vào cùng một loại khí, đặt dưới cùng những điều kiện như áp suất, nhiệt độ, ... Khi số hệ này là rất lớn, ta có *tập hợp thống kê* (hay tập hợp Gibbs).

Tại một thời điểm nhất định nào đó, ta xét tất cả các hệ của tập hợp thống kê này: các hệ này đều ở trong cùng trạng thái vĩ mô, nhưng có thể ở trong các trạng thái vi mô khác nhau. Vậy, những hệ này chỉ giống nhau ở mức độ vĩ mô, nhưng sự tiến hóa theo thời gian của chúng lại khác nhau ở mức độ vi mô.

Ta gọi N là số hệ của tập hợp thống kê trên, N_ℓ là số hệ ở cùng trạng thái vi mô (ℓ). Ta muốn đo giá trị của đại lượng f , là f_ℓ của trạng thái (ℓ). *Trị trung bình trên tập hợp* của f được định nghĩa:

$$\overline{f_N} = \frac{1}{N} \sum_{(\ell)} f_\ell P_\ell, \quad (\text{I.28a})$$

Nếu N rất lớn, ta có:

$$\overline{f_N} \rightarrow \bar{f} = \sum_{(\ell)} f_\ell P_\ell, \quad (\text{I.28b})$$

với $P_\ell = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\ell}{N}$ là xác suất để một hệ ở trạng thái (ℓ), được gọi là *xác suất chiếm đóng* ở trạng thái (ℓ).

I.C.4 Nguyên lý ergodic

Theo trên, ta có hai cách tính giá trị trung bình của một đại lượng nào đó của một hệ vĩ mô. Nguyên lý sau đây sẽ cho ta biết mối quan hệ giữa hai phương pháp trên:

Nguyên lý ergodic: “ Khi hệ ở trạng thái cân bằng, giá trị trung bình trên tập hợp của một đại lượng vật lý của một hệ tại một thời điểm nào đó trùng với giá trị trung bình của đại lượng này tính theo thời gian của một hệ duy nhất ”.

Nói khác đi, ta có “*sự tương đương giữa trị trung bình theo thời gian và trị trung bình trên tập hợp:* $\langle f \rangle = \bar{f}$.”

Trong vật lý thống kê, thay vì tính giá trị trung bình của một đại lượng theo thời gian, ta sẽ luôn luôn sử dụng trị trung bình trên tập hợp, có nghĩa rằng ta luôn xét một tập hợp thống kê của hệ mà ta khảo sát.

I.D Entropi thống kê

I.D.1 Khái niệm

Trong lĩnh vực truyền thông, khi ta không thể biết trước một cách chắc chắn kết quả của một biến cố nào đó mà ta cần phải dùng lý thuyết xác suất, tức là khi đó ta không có đầy đủ thông tin về biến cố này. Để đo lường mức độ thiếu thông tin về các biến cố, ta đưa vào khái niệm *entropi thống kê*.

Xét tập hợp M biến cố: $\{e_m, m = 1, 2, \dots, M\}$, mỗi biến cố có xác suất tương ứng P_m (vậy, $0 \leq P_m \leq 1$, và $\sum_{m=1}^M P_m = 1$). Entropi thống kê liên kết với tập hợp này được định nghĩa như sau:

$$S(P_1, P_2, \dots, P_M) = -k \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m \quad (k \text{ là hằng số dương}) \quad (\text{I.29})$$

với $P_m \ln P_m = 0$ nếu $P_m = 0$.

(Chú ý rằng phần bổ sung của định nghĩa $P_m \ln P_m = 0$ khi $P_m = 0$ được đưa vào để phù hợp với kết quả $\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = 0$).

Định nghĩa trên của entropi thống kê là tổng quát, được sử dụng trong lý thuyết thông tin. Khi sử dụng khái niệm này trong vật lý thống kê, ta sẽ có giá trị hằng số k thích hợp, như ta sẽ thấy dưới đây.

I.D.2 Tính chất

- Vì $P_m \leq 1$, ta luôn có $S \geq 0$.

- S đối xứng với mọi phép hoán vị của biến P_i :

$$S(P_1, P_2, \dots, P_i, P_{i+1}, \dots, P_M) = S(P_1, P_2, \dots, P_{i+1}, P_i, \dots, P_M)$$

- S có giá trị cực tiểu: $S_{\min} = 0$ khi một trong các biến cố là chắc chắn $P_i = 1$ (tức là khi đó $P_j = 0$, $j \neq i$).

Vậy, khi ta có đầy đủ thông tin về một tập các biến cố, entropi thống kê có giá trị cực tiểu bằng không.

- S có giá trị cực đại S_{\max} khi tất cả M biến cố là đồng xác suất:

$$P_1 = P_2 = \dots = P_M = \frac{1}{M} \Rightarrow S_{\max} = k \ln M \quad (\text{I.30})$$

Nhưng khi các biến cố là đồng xác suất tức là ta hoàn toàn thiếu thông tin về các biến cố, vậy, entropi thống kê cực đại khi trạng thái của các biến cố là hoàn toàn “hỗn độn” (hoàn toàn mất trật tự).

Tóm lại, ta có các giới hạn của entropi thống kê: $0 \leq S \leq k \ln M$.

I.D.3 Entropi thống kê trong cơ học thống kê

Trong cơ học thống kê, hằng số k được chọn là hằng số Boltzmann, có giá trị bằng

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K.}$$

Khi này ta đã đồng nhất khái niệm entropi thống kê với khái niệm *entropi nhiệt động lực* đã được sử dụng từ lâu trong vật lý (Clausius, 1850). Vậy, entropi thống kê được xem như là độ đo của sự thiếu thông tin liên quan đến những trạng thái vi mô của hệ vĩ mô. Nói cách khác, entropi thống kê là độ đo của tính ngẫu nhiên (hay tính “hỗn loạn”) liên hệ đến đặc tính vi mô của một hệ vĩ mô.

BÀI TẬP

BT I.1 Xét ba electron có năng lượng toàn phần là $E = 2\varepsilon$, được phân bố trên ba mức năng lượng cách đều nhau: $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon$, $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$. Bậc suy biến của các mức lần lượt là: $g_0 = 3$, $g_1 = 2$, $g_2 = 2$.

1/ Vẽ sơ đồ phân bố các electron trên các mức năng lượng và đếm số trạng thái vi mô khả dĩ, biết rằng các electron là không phân biệt được và là các fermion (tức là hai electron không thể ở trong cùng một trạng thái lượng tử).

2/ Nếu gọi trạng thái vĩ mô là trạng thái của hệ có năng lượng toàn phần bằng $E = 2\varepsilon$ và số hạt ở mỗi mức năng lượng là như nhau, ta có tất cả bao nhiêu trạng thái vĩ mô ?

BT I.2 Cho hệ ba mức năng lượng $\varepsilon_1 = \varepsilon$, $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$, $\varepsilon_3 = 3\varepsilon$, có các bậc suy biến lần lượt là $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$. Những hạt không phân biệt được được phân bố trên ba mức năng lượng này, có năng lượng toàn phần là $E = 3\varepsilon$, và có số hạt không xác định. Gọi trạng thái vĩ mô là trạng thái được đặc trưng bởi năng lượng $E = 3\varepsilon$, và số hạt trên mỗi mức năng lượng là như nhau.

Hãy vẽ sơ đồ phân bố các hạt trên các mức năng lượng và đếm số trạng thái vĩ mô cũng như số trạng thái vi mô khả dĩ tương ứng với số trạng thái vĩ mô trên.

BT I.3 Hãy vẽ quỹ đạo pha trong mỗi trường hợp sau:

- 1/ Chất điểm khối lượng m chuyển động theo quán tính.
- 2/ Chất điểm khối lượng m rơi tự do không vận tốc đầu ở nơi có gia tốc trọng trường g .
- 3/ Chất điểm M khối lượng m mang điện tích $-e$ ($e > 0$), chuyển động trong điện trường của một điện tích điểm $+e$ đứng yên. Cho biết vị trí và vận tốc lúc đầu của M là r_0 và $v_0 = 0$.

BT I.4 Xét vectơ $\vec{v} = \overrightarrow{OM}$ có độ lớn không đổi, quay đều quanh gốc O của trục \overrightarrow{Ox} theo chiều dương của vòng tròn lượng giác.

- 1/ Tính xác suất để góc $(\overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{OM})$ có giá trị trong khoảng θ và $\theta + d\theta$.
- 2/ Tính mật độ xác suất $\rho(V_x)$ để hình chiếu của \vec{V} có giá trị là V_x trên trục \overrightarrow{Ox} .
Vẽ đường biểu diễn của $\rho(V_x)$ theo V_x .

BT I.5 Hãy tính trị trung bình \bar{n} và phương sai $(\Delta n)^2$ trong phân bố nhị thức.

BT I.6 Cho phân bố Gauss:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}.$$

- 1/ Chứng minh rằng $\rho(x)$ đã được chuẩn hóa.
- 2/ Tính \bar{x} và $(\Delta x)^2$.

BT I.7 Xét phân bố nhị thức: $P(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} P_+^n \cdot P_-^{N-n}$

trong trường hợp N rất lớn, n rất lớn và được xem như biến thiên liên tục trong vùng gần \bar{n} và đủ xa N (tức là hàm $P(N, n)$ biến thiên chậm trong khoảng giữa n và $n-1$: $|P(N, n) - P(N, n-1)| \ll P(N, n)$).

- 1/ Xác định giá trị cái nhiên nhất n_m của n . Cho biết $n! \cong n^n e^{-n}$.
- 2/ Khai triển Taylor của hàm $\ln P(N, n)$ quanh giá trị n_m . Suy ra rằng ở trong những điều kiện đã cho ở trên, phân bố nhị thức tương đương với phân bố Gauss. Hãy chuẩn hóa hàm phân bố này.

BT I.8 Phân bố Poisson được định nghĩa bởi xác suất để một biến ngẫu nhiên có những giá trị n (nguyên, dương, hay bằng không) là

$$P_n = \frac{a^n}{n!} e^{-a}, \quad \text{với } a > 0.$$

- 1/ Chứng minh rằng P_n đã chuẩn hóa.

2/ Tính \bar{n} .

3/ Xét phân bố nhị thức $P(N, n) = C_N^n P_+^n \cdot P_-^{N-n}$ với $P_+ \ll 1, N \gg 1$ và $n \ll N$.

Chứng minh rằng khi này, ta sẽ có $P(N, n)$ là phân bố Poisson.

BT I.9 Xét hàm phân bố có dạng hàm mũ $\rho(x) = Ae^{-ax}$ với $A > 0, x \geq 0$. (Hàm phân bố này đặc trưng cho quá trình phân rã phóng xạ, sự biến thiên của số phân tử khí theo độ cao, ...).

1/ Hãy chuẩn hóa $\rho(x)$.

2/ Hãy tính trị trung bình, phương sai và độ thăng giáng.

BT I.10 Theo định luật Maxwell, số phân tử khí có vận tốc ở trong khoảng $[v, v+dv]$ được phân bố theo công thức: $dN = N\rho(v)dv$, với $\rho(v) = Av^2 e^{-E_k/kT}$, trong đó, E_k là động năng của mỗi phân tử, T là nhiệt độ của khối khí, và k là hằng số Boltzmann. N là tổng số phân tử khí.

1/ Xác định hằng số A .

2/ Dùng các tích phân Poisson:

$$I_{2n} = \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}},$$

$$I_{2n+1} = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}},$$

để tính vận tốc trung bình \bar{v} và vận tốc toàn phương trung bình $\sqrt{\overline{v^2}}$.

Hãy so sánh \bar{v} và $\sqrt{\overline{v^2}}$ với vận tốc cái nhiên nhất v_m .

(v_m được định nghĩa bởi: $\left. \frac{d\rho(v)}{dv} \right|_{v=v_m} = 0$).

3/ Hãy tính \bar{v} , $\sqrt{\overline{v^2}}$ và v_m của phân tử monooxit carbon CO ở 300 K và ở 1000 K.

BT I.11 Xét hệ vật lý là một dao động tử điều hòa tuyến tính:

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \varphi).$$

Trị trung bình theo thời gian của một đại lượng vật lý nào đó f của dao động tử này được tính:

$$\bar{f} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt,$$

với τ là chu kỳ của dao động tử.

1/ Hãy tính \bar{x} và $\overline{x^2}$.

2/ Xét tập hợp thống kê của nhiều dao động tử điều hòa tuyến tính có cùng tần số góc ω và có cùng năng lượng toàn phần. Giả sử rằng các giá trị của pha đầu φ đều đồng xác suất trong khoảng 0 và 2π (giả thiết vi chính tắc)

Trị trung bình trên tập hợp của một đại lượng f được tính:

$$\bar{f} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi) d\varphi,$$

Hãy tính \bar{x} và $\overline{x^2}$. Suy ra rằng hệ các dao động tử này là tập hợp ergodic.

3/ Ta có thể suy ra rằng hệ gồm nhiều dao động tử điều hòa tuyến tính là tập hợp ergodic không ?

BT I.12 Dùng phương pháp thừa số Lagrange để chứng minh rằng entropi thống kê S có cực đại khi tất cả M biến cố ngẫu nhiên là đồng xác suất.

VẤN ĐỀ 1.A

Bài toán “bước đi ngẫu nhiên” (random walks). Mở rộng cho bài toán khuếch tán của một phân tử khí

Một người say rượu đi về nhà trong tình trạng không tỉnh táo, thực hiện các bước đi một cách vô trật tự. Đó là bài toán “bước đi ngẫu nhiên” hai chiều. Ở đây ta xét bài toán một chiều, có rất nhiều ứng dụng trong vật lý thống kê. Ta quy ước:

- Phân tử chỉ có thể di chuyển trên một đường thẳng.
- Mỗi bước đi có khoảng cách L .
- Mỗi bước sang phải hay bước sang trái được thực hiện với xác suất bằng nhau: $p = q = \frac{1}{2}$, và mỗi

bước là độc lập với các bước khác.

1) Viết biểu thức của xác suất P_n để có n_p bước sang phải và n_t bước sang trái sau một số bước n . Tính giá trị trung bình và phương sai σ^2 ứng với n_p và n_t .

Tính xác suất, trị trung bình và phương sai ứng với quãng đường đi được :

$$x = (n_p - n_t) L = mL.$$

2) Chứng minh rằng đối với n rất lớn ($n \gg m$), P_n sẽ được tính theo phân bố Gauss. Sử dụng công thức Stirling : $\ln n! \approx n \ln n - n$ và công thức gần đúng $\ln(1 \pm \varepsilon) \approx \pm \varepsilon$.

3) Bằng nhận xét là xác suất để tìm thấy phân tử trong khoảng $(x, x + \Delta x)$ là $\Delta P(n, \Delta x) = \sum_{\text{tất cả } m \text{ trong } \Delta x} P(n, m)$, và khoảng cách giữa 2 độ dịch chuyển liên tiếp là $2L$ (kiểm nghiệm lại với các giá trị $n = 2, 3$),

suy ra số giá trị của m trong khoảng Δx là $\frac{\Delta x}{2L}$. Từ đó suy ra hàm phân bố $\rho(x, n)$. Chuẩn hóa hàm này.

4) Bài toán trên có thể áp dụng cho hàm phân bố $\rho(x, t)$ của một phân tử khí theo quãng đường đi được x vào thời điểm t .

a) Viết hàm phân bố này theo hệ số khuếch tán $D = \frac{L^2}{2\tau}$ với τ là thời gian giữa hai va chạm.

b) Gọi $P_n(i)$ là xác suất để phân tử ở vào vị trí i sau n bước. Kiểm chứng rằng ta có :

$$\begin{aligned} P_n(i) &= q P_{n-1}(i+1) + p P_{n-1}(i-1) \\ &= \frac{1}{2} P_{n-1}(i+1) + \frac{1}{2} P_{n-1}(i-1) \end{aligned}$$

c) Viết tại biểu thức trên theo các biến số mới $x = iL$ và $t = \tau L$.

Dùng khai triển Taylor cho các biểu thức của $P(x, t)$ và $P(x, t - \tau)$ để rút ra phương trình khuếch tán cho giới hạn continuum.

VẤN ĐỀ I.B

Giới thiệu phương pháp Monte Carlo. Áp dụng để tính diện tích hình phẳng, khối lượng và moment quán tính một hình khối

26099	65801	69870	84446	58248	21282	56938	54729	67757
71874	61692	80001	21430	02305	59741	34262	15157	27545
08774	29689	42245	51903	69179	96682	91819	60812	47631
37294	92028	56850	83380	05912	29830	37612	15593	73198
33912	37996	78967	57201	66916	73998	54289	07147	84313

1) Bảng trên gồm những số ngẫu nhiên. Chọn 35 số trong 7 cột đầu tiên để thực hiện phép tính sau: Vẽ $\frac{1}{4}$ đường tròn bán kính đơn vị trong $\frac{1}{4}$ thứ nhất của mặt phẳng tọa độ xOy. Từ con số đầu tiên trong bảng, 26099, trích ra 4 chữ số đầu: 2609, và tạo ra hai số từ 26 và 09 theo qui tắc $r_1 = 0.26$ và $r_2 = 0.09$, ta sẽ có một điểm trong mặt phẳng xOy theo ($y = 0.26$; $x = 0.09$). Như vậy, ứng với 7 cột đầu trong bảng trên, ta có $n_1 = 35$ điểm. Đếm số điểm m_1 nằm trong $\frac{1}{4}$ đường tròn. Lập tỉ số $p_1 = \frac{m_1}{n_1}$.

Thực hiện phép tính tương tự với 8 cột và 9 cột đầu tiên, ta có các số $p_2 = \frac{m_2}{n_2}$ và $p_3 = \frac{m_3}{n_3}$ với $n_2 = 40$ và $n_3 = 45$.

So sánh p_1 , p_2 và p_3 với giá trị $\frac{\pi}{4} = 0.785$. Tính các độ sai số tương đối. Nhận xét.

Kỹ thuật trên, sử dụng các số ngẫu nhiên, là nội dung chính của phương pháp Monte Carlo (từ đó có tên gọi này).

2) Phần lớn các ngôn ngữ lập trình trên máy tính đều có một hàm cho trước, gọi là **random** trong Pascal, **rnd** trong Basic, ... cho ta những số chuẩn ngẫu nhiên (pseudo random numbers – nombres pseudo aléatoires). Viết chương trình tương ứng với thuật toán (algorithm) sau:

(Dùng hàm **randomize** để có một dãy số chuẩn ngẫu nhiên).

Bước 1: Bắt đầu một dãy số ngẫu nhiên.

Bước 2: Lập lại m lần, n là số những số ngẫu nhiên sử dụng.

Bước 3: Chọn những số ngẫu nhiên x và y sao cho $0 \leq x \leq 1$.

Bước 4: Nếu $x^2 + y^2 \leq 1$, tăng số đếm: $n \leftarrow n + 1$.

Bước 5: Chấm dứt bước 2.

Bước 6: Cho ra $4(n/m)$.

Bước 7: Kết thúc.

Thuật toán trên cho phép ta tính được gì? Giải thích.

3) Vẽ hình cầu bán kính đơn vị tâm nằm tại gốc tọa độ, nội tiếp trong một khối lập phương có một đỉnh tọa độ (1, 1, 1). Giả sử cả khối cầu và khối lập phương đều có mật độ khối bằng đơn vị. Chia khối lập phương làm N phần bằng nhau, vậy mỗi phần có thể tích $\frac{1}{N}$. Viết thuật toán để tính thể tích khối cầu.

4) Thay đổi thuật toán trên để tính moment quán tính của khối cầu đối với trục z.

VẤN ĐỀ I.C

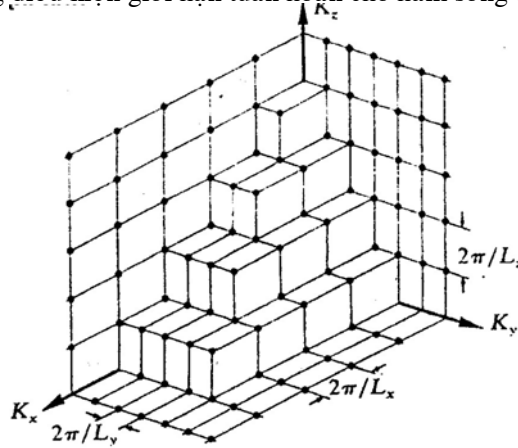
Mật độ trạng thái của khí lý tưởng (KLT)

I/ Trường hợp một phân tử khí

Xét một hạt phân tử KLT được nhốt trong một hộp chữ nhật có kích thước L_x , L_y , và L_z . Khảo sát lượng tử cho ta kết quả là khi đặt những điều kiện giới hạn tuần hoàn cho hàm sóng đặc trưng cho hạt, hàm này sẽ có dạng sóng phẳng:

$$\varphi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}},$$

V: thể tích của hộp.



H.I.13

$\hbar \vec{K}$ là động lượng trong trạng thái dừng $\varphi_{\vec{k}}$ và năng lượng tương ứng là:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{K}^2}{2m},$$

m là khối lượng của hạt và \hbar là hằng số Planck.

Trong trường hợp này, động lượng \vec{K} sẽ bị lượng tử hóa:

$$\vec{K} = l_x \frac{2\pi}{L_x} \vec{e}_x + l_y \frac{2\pi}{L_y} \vec{e}_y + l_z \frac{2\pi}{L_z} \vec{e}_z, \quad l_{x,y,z} \in \mathbb{Z}. (*)$$

Vậy năng lượng $E_{\vec{k}}$ tạo thành phổ gián đoạn.

Sau đây, ta giả sử kích thước hộp rất lớn, khi đó, khoảng cách giữa hai vạch phổ sẽ rất nhỏ và ta có năng lượng E là biến thiên liên tục. Điều này cho phép ta tính *mật độ trạng thái* của hạt.

1) Chứng tỏ rằng độ biến thiên của \vec{K} liên hệ với E qua biểu thức:

$$dK = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m}{\hbar^2}} E^{-1/2} dE.$$

2) Đếm số trạng thái của hạt tương ứng với khoảng năng lượng giữa E và $E+dE$ tức là đếm số vectơ \vec{K} mà độ dài ở trong khoảng K và $K+dK$; mũ những vectơ \vec{K} này nằm giới hạn giữa hai mặt cầu bán kính K và $K+dK$. Lớp vỏ cầu này có thể tích $4\pi K^2 dK$. Theo công thức (*), các vectơ \vec{K} có đỉnh nằm ở các nút của một mạng trong không gian \vec{K} , tương ứng với các giá trị khác nhau của $l_{x,y,z}$. Chứng minh rằng, với một phép xấp xỉ khá chính xác, ta có số nút này là

$$\frac{4\pi K^2 dK}{8\pi^3 / V}.$$

3) Từ đó, hãy suy ra biểu thức của mật độ trạng thái $\rho(E)$ ứng với năng lượng E :

$\rho(E) = \frac{V\sqrt{2}}{2\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} E^{1/2}$ bằng cách nhận xét rằng $\rho(E)dE$, số trạng thái tương ứng trong khoảng E và $E+dE$, cũng chính là số nút mà ta tìm thấy ở câu 2).

II/ Trường hợp một hệ KLT

Xét hệ gồm N hạt tự do, không kể spin, giống hệt nhau nhưng bản chất khác nhau (để không tạo thành hệ hạt đồng nhất_ và như vậy, ta không cần để ý đến “tiên đề đối xứng” đối với hệ này). Giả sử N hạt này là độc lập và được nhốt vào một hộp chữ nhật như trong phần I/

1/ Viết biểu thức tính năng lượng toàn phần E của hệ theo các vectơ \vec{k}_i của hạt (i), với m là khối lượng của mỗi hạt.

2/ Ta định nghĩa vectơ \vec{K} trong không gian $3N$ chiều:

$$\vec{K} = \{k_{1x}, k_{1y}, k_{1z}, \dots, k_{Nx}, k_{Ny}, k_{Nz}\}$$

a/ Tính thể tích v_{3N} của một khối chữ nhật nguyên tố xác định bởi các đỉnh của vectơ \vec{K} trong không gian này.

b/ Biết rằng thể tích của một khối cầu bán kính K trong không gian $3N$ chiều được tính:

$$V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \cdot K^{3N}, \text{ với } \Gamma(\frac{3N}{2} + 1) \text{ là hàm gamma, dùng công thức vi phân để tính diện tích } S_{3N}(K) \text{ của mặt cầu này.}$$

c/ Theo định nghĩa, số trạng thái $\rho_N(E)dE$ có năng lượng trong khoảng E và $E+dE$ được tính:

$$S_N(E)dE = \frac{S_{3N}(K)dK}{v_{3N}}, \text{ với } \rho_N(E) \text{ là mật độ trạng thái.}$$

Từ đó, hãy chứng minh:

$$\rho_N(E) = C(N) \cdot V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}-1}, \text{ trong đó } C(N) \text{ là hệ số được tính:}$$

$$C(N) = \frac{3}{2} \left(\frac{mN}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \cdot \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

d/ Dùng công thức Stirling: $\Gamma(x + 1) \approx x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x}$ khi $x \gg 1$ để tính lại $C(N)$ khi N rất lớn.

Chương II

PHÂN BỐ VI CHÍNH TẮC. TIÊN ĐỀ CƠ BẢN CỦA CƠ HỌC THỐNG KÊ

- II.A Trạng thái cân bằng của một hệ vĩ mô
- II.B Tiên đề cơ bản của cơ học thống kê. Toán tử Liouville
- II.C Các tham số vĩ mô
- II.D Quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch

II.A Trạng thái cân bằng của một hệ vĩ mô

II.A.1 Các đại lượng đặc trưng của hệ vĩ mô

Để đặc trưng cho trạng thái vĩ mô của một hệ vật lý, ta thường dùng các đại lượng như: năng lượng, thể tích, nhiệt độ, áp suất, số hạt, mật độ, ...

Nếu những tham số này được xác định từ những điều kiện bên ngoài, có giá trị chắc chắn, thì được gọi là *tham số ngoại*. Chú ý rằng các tham số ngoại này bao giờ cũng được cho với một độ bất định thực nghiệm nào đó, bởi vì ta không thể kiểm tra được đầy đủ những điều kiện bên ngoài.

Một khi hệ vĩ mô đang xét có những tham số ngoại được ấn định rồi, thì có những đại lượng vật lý của hệ sẽ tự do biến thiên do những thăng giáng vi mô của hệ. Các đại lượng này được gọi là *biến số nội*. Vậy những biến số nội của một hệ được đặc trưng bởi các phân bố thống kê.

Ví dụ: • Khi ta ấn định giá trị của năng lượng toàn phần, thể tích, và số hạt cho một hệ thì các đại lượng này được bảo toàn (không thay đổi). Đó là các tham số ngoại. Khi đó nếu ta xét mật độ hạt tại một thời điểm nào đó của hệ thì đại lượng này tự do biến thiên nên là biến số nội.

• Nếu bây giờ ta lại ấn định giá trị của thể tích, số hạt, và nhiệt độ cho hệ thì khi này, năng lượng của hệ có những thăng giáng, tức là chịu sự phân bố thống kê. Vậy, thể tích, số hạt, và nhiệt độ là các tham số ngoại, trong khi năng lượng là biến số nội. □

Như vậy, ta thấy rằng một đại lượng vật lý (trong ví dụ trên là năng lượng) có thể là tham số ngoại hoặc là biến số nội tùy trường hợp cụ thể của bài toán, ta ấn định những đại lượng nào có giá trị không đổi (với sai số) và để cho đại lượng nào có sự biến đổi thống kê.

II.A.2 Hệ cô lập ở trạng thái cân bằng

Một hệ vĩ mô được coi là *hệ cô lập* khi hệ này không trao đổi năng lượng và cũng không trao đổi hạt với môi trường bên ngoài, nghĩa là năng lượng toàn phần của hệ được bảo toàn và những trạng thái vi mô khả dĩ của hệ (có thể là vô số) đều phải tương thích với giá trị của năng lượng toàn phần này.

Như vậy, đối với một hệ cô lập, các đại lượng như năng lượng, số hạt thể tích, ... đều được bảo toàn nên đều là các tham số ngoại.

Một hệ vĩ mô ở *trạng thái cân bằng* khi các đại lượng vĩ mô đặc trưng cho hệ không thay đổi theo thời gian. Nếu lúc đầu, một hệ cô lập không ở trạng thái cân bằng thì sau một thời gian nào đó (gọi là *thời gian hồi phục*), hệ cũng sẽ đi về trạng thái cân bằng.

Ví dụ: Xét một khối khí lúc đầu được nhốt vào một phần bên trái có thể tích V_1 của một hộp. Phần còn lại của hộp có thể tích V_2 trống không. Hai phần này được ngăn cách bởi một vách ngăn C. Khi ta rút C ra, các phân tử khí sẽ dần dần chiếm toàn bộ thể tích V_1+V_2 của hộp. Sau khoảng thời gian hồi

phục, mật độ phân tử khí sẽ đồng nhất tại mọi thời điểm trong thể tích của hộp và sẽ không còn thay đổi theo thời gian. Trạng thái sau cùng của khối khí là trạng thái cân bằng. □

II.B Tiên đề cơ bản của cơ học thống kê. Toán tử Liouville

II.B.1 Phân bố vi chính tắc

Xét một hệ \mathcal{S} cô lập, ở trạng thái cân bằng, tức là các đại lượng vĩ mô của hệ như năng lượng E , thể tích V , số hạt N, \dots là độc lập đối với thời gian. Khi này có thể tồn tại một số rất lớn những trạng thái vi mô khả dĩ tương ứng với trạng thái vĩ mô này. Không một định luật cơ học nào cho ta biết rằng trong những trạng thái vi mô đó, trạng thái nào có ưu tiên để xảy ra hơn những trạng thái khác. Từ nhận xét trên, ta có thể khái quát hóa để phát biểu tiên đề cơ bản sau:

“Đối với một hệ cô lập ở trạng thái cân bằng, tất cả những trạng thái vi mô khả dĩ là đồng xác suất.”

Nói khác đi, một hệ cô lập ở trạng thái cân bằng có thể ở một trạng thái vi mô nào đó với xác suất bằng nhau.

Vì năng lượng E của hệ luôn được xác định với một sai số δE nào đó nên ta có công thức tính xác suất P_1 để hệ ở trạng thái (I) có mức năng lượng E_1 :

$$P_1 = \begin{cases} C = \text{const} & , & E \leq E_1 \leq E + \delta E \\ 0 & , & E_1 \notin (E, E + \delta E) \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Khi này, ta nói rằng hệ \mathcal{S} ở trạng thái *phân bố vi chính tắc*. Tập hợp thống kê gồm những hệ tương tự với hệ \mathcal{S} được gọi là *tập hợp vi chính tắc*.

Tiên đề cơ bản trên đã được đối chứng với lý thuyết và thực nghiệm. Và quả thật là cho đến nay, các tính toán dựa trên tiên đề này đều cho những kết quả phù hợp với thực tế quan sát được.

II.B.2 Định lý Liouville

Trong cơ học thống kê cổ điển, một hệ cô lập có f bậc tự do được mô tả bởi f tọa độ suy rộng và f động lượng: $\{q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f\}$. Tại mỗi thời điểm, trạng thái của hệ được biểu diễn bởi một điểm pha trong không gian pha Γ .

Xét tập hợp thống kê của hệ cô lập này. Số hệ của tập hợp có vị trí và động lượng nằm trong thể tích pha nguyên tố $(dq_1, dq_2, \dots, dq_f, dp_1, dp_2, \dots, dp_f)$ được tính bởi:

$$\rho(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f, \quad (\text{II.2})$$

với $\rho(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ là *mật độ số hệ* trong không gian pha.

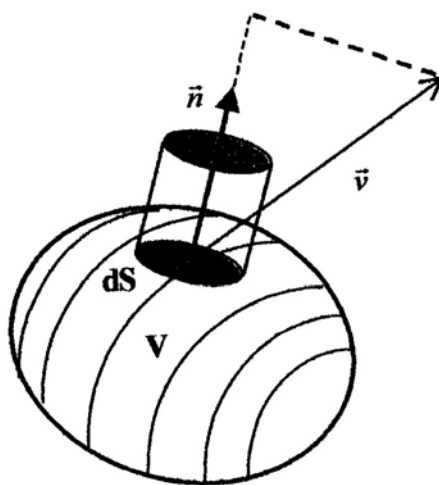
Mỗi hệ của tập hợp thống kê chuyển động theo thời gian, qui định bởi các phương trình:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (\text{II.3})$$

với $H = H(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ là hàm Hamilton của hệ.

Vì số hệ trong tập hợp thống kê được bảo toàn nên số điểm pha ra khỏi một thể tích V bất kỳ nào đó trong một đơn vị thời gian phải bằng tốc độ giảm của số điểm pha trong thể tích V đó.

Với $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_f)$ là tốc độ chuyển động của một điểm pha và \vec{n} là vectơ pháp tuyến của diện tích S bao quanh thể tích V tại điểm đang xét, số điểm pha rời khỏi diện tích dS là $\rho \cdot \vec{v} \cdot \vec{n} \cdot dS$



H.II.1

Vậy ta phải có

$$\int_S \rho \cdot \vec{v} \cdot \vec{n} \cdot dS = \int_S \rho \vec{v} d\vec{S} = - \frac{d}{dt} \int_V \rho dV. \quad (\text{II.4})$$

Nhưng theo định lý Gauss-Ostrogradski:

$$\int_S \vec{A} d\vec{S} = \int_V (\nabla \vec{A}) dV$$

với ∇ là toán tử gradient:

$$\nabla \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f} \right),$$

nên ta có, bằng cách áp dụng định lý này cho vectơ $\vec{A} = \rho \vec{v}$:

$$\int_S \rho \vec{v} d\vec{S} = \int_V (\nabla \rho \vec{v}) dV.$$

Từ (II.4), ta suy ra

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) \right] dV = 0. \quad (\text{II.5})$$

Vì hệ thức trên phải được nghiệm đúng với mọi thể tích V nên ta phải có

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Tích vô hướng của các vectơ ∇ và $\rho \vec{v}$ cho ta

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \right] &= 0 \end{aligned}$$

Từ hệ phương trình Hamilton: $\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = 0$, ta có:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (\text{II.7a})$$

Cuối cùng, ta có hệ thức của *định lý Liouville*:

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0}, \quad (\text{II.7b})$$

và phương trình trên được gọi là *phương trình Liouville*.

Xét trường hợp $\rho = \text{const}$, hoặc tổng quát hơn, trường hợp ρ là hàm chỉ của năng lượng E . Vì E là hằng số chuyển động nên

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{\partial \rho}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial q_i} = 0, \quad \text{và} \quad \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial p_i} = 0.$$

Vậy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

Hệ thức trên có ý nghĩa vật lý: “*Sự phân bố các hệ trên những trạng thái là không đổi theo thời gian*” (tương ứng với trạng thái cân bằng).

Đặc biệt, đối với tập hợp vi chính tắc, trạng thái cân bằng tương ứng với các phát biểu: $\rho = \text{const}$ với $E_0 < E < E_0 + \delta E$, và $\rho = 0$ tại các vùng có năng lượng không thỏa hai bất đẳng thức kép trên.

Tóm lại, định lý Liouville cho ta biết rằng tập hợp thống kê tương ứng với trạng thái cân bằng là tập hợp có $\rho = \text{const}$ trong không gian pha, tức là các trạng thái khả dĩ là đồng xác suất. Điều này hoàn toàn phù hợp với tiên đề cơ bản của cơ học thống kê.

II.B.3 Toán tử Liouville

Từ hệ phương trình Hamilton:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$$

và với giả thiết hàm $H = H(q_i, p_i)$ không phụ thuộc tường minh vào thời gian ($\frac{\partial H}{\partial t} = 0$: năng lượng E

không đổi theo thời gian), phương trình Liouville (II.7a) trở thành

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0. \quad (\text{II.8})$$

Ta định nghĩa dấu ngoặc Poisson $\{A, B\}$ của hai hàm $A(q_i, p_i, t)$ và $B(q_i, p_i, t)$ như sau:

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right). \quad (\text{II.9})$$

Như vậy, phương trình (II.8) trở thành:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0. \quad (\text{II.10})$$

Phương trình (II.10) là dạng thu gọn của phương trình Liouville. Ta cũng có thể viết là:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (\text{II.11})$$

Nếu ta định nghĩa *toán tử Liouville*:

$$\hat{\mathcal{L}} = i\{H, \}, \quad (\text{II.12})$$

phương trình (II.11) được viết

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i\hat{\mathcal{L}}\rho. \quad (\text{II.13})$$

Khi đó, phương trình trên có nghiệm hình thức:

$$\rho(q_i, p_i, t) = e^{-i\hat{\mathcal{L}}.t} \rho(q_i, p_i, 0). \quad (\text{III.14})$$

II.B.4 Entropi vi chính tắc

Xét hệ \mathcal{S} cô lập ở trạng thái cân bằng, có mức năng lượng E_l ở trong khoảng E và $E+\delta E$. Tiên đề cơ bản cho ta biết rằng tất cả những trạng thái vi mô khả dĩ đều có khả năng xảy ra như nhau nên nếu ta gọi Ω là tổng số những trạng thái vi mô khả dĩ này thì xác suất để hệ \mathcal{S} ở một trong những trạng thái vi mô này là

$$P_\ell = \frac{1}{\Omega}. \quad (\text{II.15})$$

Theo lý thuyết thông tin tổng quát, ta có công thức *entropi của phân bố vi chính tắc*:

$$S^* = -k \sum_{\ell=1}^{\Omega} P_\ell \ln P_\ell = -k \sum_{\ell=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{S^* = k \ln \Omega}. \quad (\text{II.16})$$

Hệ thức trên cho ta thấy rằng entropi vi chính tắc có tính thống kê, đóng vai trò cơ bản trong vật lý thống kê vì như ta sẽ thấy sau này, đó là công thức đầu tiên thiết lập *mối liên hệ giữa đặc tính vi mô với các đại lượng vĩ mô* của một hệ vật lý.

Theo công thức trên, ta thấy rằng entropi S^* tăng theo số trạng thái vi mô Ω .

Theo định nghĩa và các tính chất của entropi thống kê đã xét trong chương I, như vậy ta thấy trạng thái cân bằng là trạng thái tương ứng với entropi cực đại; các trạng thái vi mô khả dĩ đều đồng xác suất, tức là tính mất trật tự, tình trạng thiếu thông tin về hệ là có xác suất lớn nhất hay nói khác đi, khi đó ta hoàn toàn thiếu thông tin về hệ muốn khảo sát.

Từ công thức (II.16) để tính entropi vi chính tắc S^* và từ tính chất của hàm logarithm, ta có thể dễ dàng chứng minh rằng S^* là đại lượng cộng tính, nghĩa là khi hệ cô lập \mathcal{S} ở trạng thái cân bằng gồm có hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 độc lập nhau, có entropi vi chính tắc lần lượt là S_1^* và S_2^* , thì entropi vi chính tắc S^* của hệ lớn \mathcal{S} được tính bởi:

$$S^* = S_1^* + S_2^*. \quad (\text{II.17})$$

II.B.5 Phân bố thống kê của biến số nội

Xét một hệ cô lập ở trạng thái cân bằng vĩ mô được đặc trưng bởi những tham số ngoại: E, V, N, \dots mà ta sẽ viết (E, x) .

Gọi y_1 là giá trị của một biến số nội khi hệ ở trạng thái (I), và $\omega(E, x; y) \delta y$ là số trạng thái vi mô khả dĩ để y_1 ở trong khoảng $(y, y+\delta y)$. Xác suất để y_1 ở trong khoảng $(y, y+\delta y)$ là:

$$W^*(E, x; y) \delta y = \frac{\omega(E, x; y) \delta y}{\Omega(E, x)},$$

với $\omega(E, x; y)$ và $W^*(E, x; y)$ là các mật độ trạng thái và mật độ xác suất.

(Các điều kiện chuẩn hóa sẽ là:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega(E, x; y) dy = \Omega(E, x),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} W^*(E, x; y) dy = 1).$$

Vậy

$$\ln W^* = \ln \omega - \ln \Omega,$$

Ta có

$$\ln \Omega = \frac{1}{k} S^*(E, x),$$

và bằng cách đặt

$$\ln \omega = \frac{1}{k} s^*,$$

trong đó, s^* được gọi là entropi vi chính tắc từng phần.

$$\Rightarrow W^* = \exp \frac{1}{k} (s^* - S^*).$$

$$\Rightarrow W^* \propto \exp \frac{1}{k} s^*.$$

Giá trị cái nhiên nhất y_m của biến số nội y là giá trị làm cho W^* cực đại. Như vậy:

$$\left. \frac{1}{k} \frac{\partial s^*}{\partial y} \right|_{y=y_m} = 0.$$

Khai triển Taylor của hàm s^* quanh điểm $y = y_m$:

$$\frac{1}{k} s^*(y) \propto \frac{1}{k} s^*(y_m) + \frac{1}{k} (y - y_m) \left. \frac{\partial s^*}{\partial y} \right|_{y=y_m} + \frac{1}{2k} (y - y_m)^2 \left. \frac{\partial^2 s^*}{\partial^2 y} \right|_{y=y_m} + \dots$$

Trong tổng bên phải ở trên, số hạng thứ nhì triệt tiêu do điều kiện cực đại của W^* . Đồng thời, ta đặt

$$\left. \frac{1}{k} \frac{\partial^2 s^*}{\partial^2 y} \right|_{y=y_m} = -\frac{1}{\Delta^2}.$$

(vì s^* có cực đại tại $y = y_m$ nên ta có: $\left. \frac{\partial^2 s^*}{\partial^2 y} \right|_{y=y_m} < 0$).

Như vậy

$$W^*(y) \propto W^*(y_m) \exp \left[-\frac{(y - y_m)^2}{2\Delta^2} \right]. \quad (\text{II.18})$$

Từ đó ta rút ra kết luận quan trọng sau cho phân bố vi chính tắc:

Phân bố thống kê của một biến số nội là phân bố Gauss, có giá trị cái nhiên nhất là tại y_m .

Theo tính chất của phân bố Gauss, giá trị trung bình của đại lượng y cũng bằng y_m : $\bar{y} = y_m$.

II.C Các tham số vĩ mô

Vì các mức năng lượng của một hệ vĩ mô phụ thuộc vào các tham số ngoại nên ta có thể phân loại các tương tác giữa hai hệ vi mô: Xét hệ cô lập \mathcal{S} gồm hai hệ nhỏ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 tương tác nhau. Nếu trong quá trình tương tác, \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 chỉ trao đổi năng lượng với nhau mà các tham số ngoại không đổi thì ta gọi đó là *tương tác nhiệt*. Còn nếu sự tương tác dẫn đến sự thay đổi của các tham số ngoại thì ta có

tương tác cơ. Trong phần sau đây, ta xét các loại tương tác này đồng thời sẽ đưa vào định nghĩa của các đại lượng vĩ mô đặc trưng cho một hệ vật lý, đó là nhiệt độ, áp suất, và thế hóa học.

II.C.1 Nhiệt độ vi chính tắc

Xét trường hợp có tương tác nhiệt giữa hai hệ nhỏ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 . Khi này các tham số ngoại của mỗi hệ đều không đổi mà chỉ có sự trao đổi năng lượng giữa hai hệ. Năng lượng trung bình trao đổi giữa hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 được gọi là *nhiệt lượng*.

Gọi $\Delta\bar{E}$, $\Delta\bar{E}_1$, và $\Delta\bar{E}_2$ là độ biến thiên năng lượng trung bình của các hệ \mathcal{S} , \mathcal{S}_1 , và \mathcal{S}_2 . Vì hệ \mathcal{S} cô lập, ta có:

$$\Delta\bar{E} = 0 \Rightarrow \Delta\bar{E}_1 + \Delta\bar{E}_2 = 0.$$

Gọi $Q_1 = \Delta\bar{E}_1$, $Q_2 = \Delta\bar{E}_2$ là các nhiệt lượng trao đổi, ta có

$$Q_1 + Q_2 = 0,$$

hay:

$$Q_1 = -Q_2. \quad (\text{II.19})$$

Ý nghĩa vật lý của hệ thức trên là “*Nhiệt lượng hấp thụ bởi hệ này bằng nhiệt lượng cung cấp bởi hệ kia*”.

Gọi E_1, E_2 là năng lượng của các hệ $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$ (E_1, E_2 là các biến số nội). Số trạng thái vi mô khả dĩ của \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 lần lượt là Ω_1 và Ω_2 . Các đại lượng này phụ thuộc E_1, E_2 : $\Omega_1 = \Omega_1(E_1)$, $\Omega_2 = \Omega_2(E_2)$.

Gọi E, Ω là năng lượng và số trạng thái vi mô khả dĩ của hệ \mathcal{S} . Ω là hàm theo một biến E_1 , vì từ

$$E = E_1 + E_2,$$

ta có

$$\Omega = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1).$$

$$\Rightarrow \Omega = \Omega(E_1).$$

Ta xét khi hệ lớn \mathcal{S} cô lập, ở trạng thái cân bằng. Theo tiên đề cơ bản, xác suất để hệ \mathcal{S} ở trạng thái mà \mathcal{S}_1 có năng lượng ở trong khoảng $(E_1, E_1 + \delta E_1)$ tỉ lệ với $\Omega(E_1)$:

$$P(E_1) = C\Omega(E_1) = C\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2).$$

Vì cực trị của $\ln P(E_1)$ dẫn đến cực trị của $P(E_1)$ (vì $\frac{\partial \ln P}{\partial E_1} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E_1}$) nên ta xét

$$\ln P(E_1) = \ln C + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_2)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_1} = 0.$$

Nhưng ta lại có

$$\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$$

$$\text{(vì } \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1),$$

nên

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0,$$

hay

$$k \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = k \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}.$$

Cuối cùng ta có

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2},$$

với

$$S_1 = k \ln \Omega_1, \quad S_2 = k \ln \Omega_2.$$

Vì hệ thức trên đặc trưng cho trạng thái cân bằng nhiệt của hệ \mathcal{S} (Khi này $S = S_1 + S_2$ có cực đại) nên ta định nghĩa *hiệu độ vi chính tắc* T_1^* , T_2^* của các hệ $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$ bởi:

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1}, \quad \frac{1}{T_2^*} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (\text{II.20})$$

Như vậy, ta có: $T_1^* = T_2^*$, tức là khi \mathcal{S}_1 cân bằng với \mathcal{S}_2 , hiệu độ vi chính tắc của hai hệ bằng nhau.

Vậy định nghĩa chung của hiệu độ vi chính tắc là

$$\boxed{\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}} \quad , \quad (\text{II.21a})$$

hay:

$$\boxed{\frac{1}{T^*} = k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}} \quad . \quad (\text{II.21b})$$

(đạo hàm riêng phần của S theo E chỉ ra rằng các tham số khác của hệ như thể tích, số hạt, ... được giữ không đổi).

Cuối cùng, ta cần chú ý rằng sự phân bố cái nhiên nhất của năng lượng E của hệ \mathcal{S} tương ứng với các hiệu độ vi chính tắc của \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 bằng nhau.

Tính chất của hiệu độ vi chính tắc: $T^* > 0$, năng lượng truyền từ hệ T_1 lớn hơn sang hệ có T_1 nhỏ hơn.

II.C.2 Áp suất vi chính tắc

Khi hai hệ tương tác nhau dẫn đến sự thay đổi của những tham số ngoại mà không có sự trao đổi năng lượng thì đó là *tương tác cơ*. Như vậy, tương tác cơ cũng vẫn làm cho các mức năng lượng của hệ thay đổi.

Công cơ học thực hiện lên hệ được định nghĩa là gia số của năng lượng trung bình của hệ tương ứng với gia số của tham số ngoại: $W = \Delta \bar{E}$.

Công cơ học mà hệ thực hiện như vậy là: $W' = -W = -\Delta \bar{E}$.

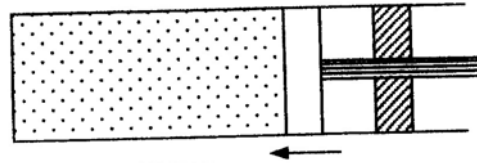
Ta có $W + W' = 0$. Hệ thức này nói lên rằng năng lượng của toàn bộ hai hệ là bảo toàn.

Tuy nhiên, để có thể khảo sát sự tương tác cơ giữa hai hay nhiều hệ, ta cần phải có điều kiện để các đại lượng liên quan đến các tham số ngoại phải được hoàn toàn xác định, ví dụ như khái niệm áp suất mà ta sẽ đưa vào sau đây. Vậy ta đưa vào khái niệm *quá trình chuẩn tĩnh*.

Quá trình chuẩn tĩnh của một hệ vật lý là quá trình trong đó hệ biến đổi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối bởi một chuỗi liên tiếp những trạng thái cân bằng: tại mỗi thời điểm, hệ ở trạng thái cân bằng tương ứng với các giá trị của các tham số ngoại ấn định cho hệ. Muốn vậy, sự biến thiên của các tham số ngoại phải đủ chậm sao cho hệ đạt được một trạng thái cân bằng mới trước khi các tham số ngoại này thay đổi đáng kể. Từ “đủ chậm” ở đây phải hiểu là thời gian tác động của các tham số ngoại lớn hơn nhiều đối với thời gian hồi phục của hệ.

Ví dụ: Khi ta nhốt một khối khí vào một xylanh, và được ngăn bởi một piston. Khi này, một trong các tham số ngoại là chiều dài của xylanh có chứa chất khí. Nếu khối khí này đi về một trạng thái cân

bằng mới sau thời gian là $\tau = 10^{-3}$ s sau khi khoảng cách từ đáy xylanh đến piston bị giảm đi, thì quá trình có thể xem như chuẩn tĩnh khi thời gian chuyển động của piston là 0,1s. □



H.II.2

Tóm lại, khi hệ thực hiện một quá trình chuẩn tĩnh, các tham số ngoại thay đổi, nhưng tại mỗi thời điểm đều có một giá trị xác định.

Ta xét hệ \mathcal{S} tương tác với một hệ khác. Gọi E_l là năng lượng của hệ \mathcal{S} ở trạng thái vi mô (I); E_l là hàm của các tham số ngoại x_α :

$$E_l = E_l(x_1, x_2, \dots, x_\alpha, \dots, x_n).$$

Khi tham số x_α biến thiên, độ biến thiên của năng lượng được viết

$$dE_l = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_l}{\partial x_\alpha} dx_\alpha.$$

Khi đó, hệ thực hiện một công là:

$$\delta W_l = -dE_l = \sum_{\alpha=1}^n \left(-\frac{\partial E_l}{\partial x_\alpha} \right) dx_\alpha. \quad (\text{II.22})$$

Đặt

$$X_{\alpha,l} = -\frac{\partial E_l}{\partial x_\alpha}. \quad (\text{II.23})$$

là lực suy rộng tương ứng với tham số x_α , ta có

$$\delta W_l = \sum_{\alpha=1}^n X_{\alpha,l} dx_\alpha. \quad (\text{II.24})$$

Như vậy, trong tập hợp thống kê, trị trung bình của lực suy rộng là

$$\bar{X}_{\alpha,l} = -\frac{\partial \bar{E}_l}{\partial x_\alpha},$$

vì ta có:

$$\delta W_l = \sum \bar{X}_{\alpha,l} dx_\alpha.$$

Sau khi đưa vào khái niệm tổng quát của lực suy rộng ở trên, ta sẽ định nghĩa áp suất, một trong những đại lượng quan trọng đặc trưng cho hệ vĩ mô:

Áp suất được định nghĩa là lực suy rộng tương ứng với tham số ngoại là thể tích V của hệ \mathcal{S} ở trạng thái (I) có mức năng lượng E_l :

$$P_l = -\frac{\partial E_l}{\partial V}. \quad (\text{II.25})$$

Định nghĩa trên của áp suất dĩ nhiên là đồng nhất với định nghĩa của áp suất mà ta đã biết trong cơ học cổ điển. Để dễ thấy điều này, ta xét lại ví dụ trên của khối khí nhốt trong xylanh. Nếu gọi tiết

diện của xy lanh là A thì lực do khối khí tác dụng lên piston là A_p , với p là áp suất theo định nghĩa cổ điển. Khi piston di chuyển rất chậm để hệ khí thực hiện quá trình chuẩn tĩnh và tại một thời điểm nào đó, hệ ở trạng thái (I) có năng lượng E_1 . Công do hệ thực hiện là

$$\delta W = (pA)dS = p(AdS) = p dV$$

sau khi piston thực hiện độ dời ds .

Nhưng vì:

$$\delta W = -dE_\ell,$$

ta có được:

$$p = -\frac{dE_\ell}{dV}.$$

Ở trên, khi giới thiệu các công thức định nghĩa entropi vi chính tắc (II.16) và nhiệt độ vi chính tắc (II.21a và b), cho ta thiết lập được mối quan hệ giữa các đại lượng vĩ mô S^* , T^* với đặc tính vi mô của hệ vật lý, đặc trưng bởi số những trạng thái vi mô khả dĩ của hệ. Ở đây, ta cũng sẽ xây dựng công thức tương tự cho áp suất:

Xét hệ $\mathcal{S} = (A \cup A')$ cô lập như hình vẽ: hệ A chứa một chất khí, hệ A' gồm một lò xo gắn chặt với một piston. Chiều dài x của xy lanh chứa hệ A là tham số ngoại. Hai hệ A và A' chỉ tương tác thuần túy cơ học với nhau.

Số trạng thái vi mô khả dĩ của hệ A chỉ phụ thuộc năng lượng E của A và tham số ngoại x : $\Omega = \Omega(E, x)$. Gọi E_{tc} và E' là năng lượng của \mathcal{S} và A' , ta có: $E = E_{tc} - E'$. Vì E' là hàm theo x nên như vậy E cũng là hàm theo x : $E = E(x)$.

Để x tự do biến thiên. Sau một thời gian, hệ đạt đến trạng thái cân bằng: $\Omega(E, x)$ đạt giá trị cực đại: $\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} = 0$.

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} = 0$$

Vì $\frac{\partial E}{\partial x} = -X_x$, theo định nghĩa lực suy rộng, và vì

$\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} = \frac{1}{kT^*} = \beta$, theo định nghĩa của nhiệt độ vi chính tắc, ta có

$$\beta X_x = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x}.$$

Vậy:

$$\boxed{X_x = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = T \frac{\partial S^*}{\partial x}} \quad (\text{II.26})$$

Khi ta có x là thể tích V , X_x sẽ chính là áp suất vi chính tắc:

$$\text{hoặc } \boxed{p^* = T^* \frac{\partial S^*}{\partial V}} \quad (\text{II.27a})$$

$$\boxed{p^* = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}} \quad (\text{II.27b})$$

Trong phần trên, ta đã khảo sát sự tương tác nhiệt giữa hai hệ và dẫn đến khái niệm nhiệt độ và cũng như sự tương tác cơ để đưa đến khái niệm áp suất. Ta cần chú ý rằng khi tương tác, mỗi hệ

không trao đổi hạt là thành phần cấu tạo nên hệ, tức là các hệ luôn là *hệ kín*. Sau đây, ta sẽ xét trường hợp hai hệ tương tác nhau và có thể trao đổi hạt, để giới thiệu một khái niệm khác, đó là thế hóa học.

II.C.3 Thế hóa học vi chính tắc

Xét hệ cô lập \mathcal{S} gồm hai hệ nhỏ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 tương tác nhau. Hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 tương tác nhau có thể trao đổi nhiệt, “trao đổi” thể tích, và cả số hạt. Gọi E_1, V_1, N_1 và E_2, V_2, N_2 là năng lượng, thể tích và số hạt của mỗi hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 . Vì hệ \mathcal{S} cô lập nên năng lượng E , thể tích V , và số hạt N của \mathcal{S} thỏa:

$$E_1 + E_2 = E \quad \text{xác định.}$$

$$V_1 + V_2 = V \quad \text{xác định.}$$

$$N_1 + N_2 = N \quad \text{xác định.}$$

Nếu số trạng thái vi mô khả dĩ của \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 lần lượt là $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$ và $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$, số trạng thái vi mô khả dĩ của \mathcal{S} là

$$\Omega = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Omega_2(E_2, V_2, N_2).$$

Vì

$$E_2 = E - E_1, \quad V_2 = V - V_1, \quad \text{và} \quad N_2 = N - N_1,$$

nên Ω là hàm của E_1, V_1 , và N_1 :

$$\Omega = \Omega(E_1, V_1, N_1).$$

Trạng thái cái nhiên nhất của hệ tương ứng với Ω cực đại tức là $\ln \Omega$ đạt cực đại. Khi này:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_1} = 0, \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V_1} = 0, \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_1} = 0.$$

Ta có liên tiếp các kết quả sau:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \\ \hspace{15em} \Rightarrow T_1^* = T_2^* \quad (\text{II.29a}) \\ \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \\ \hspace{15em} \Rightarrow p_1^* = p_2^* \quad (\text{II.29b}) \\ \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}. \\ \hspace{15em} (\text{II.29c}) \end{array} \right.$$

Ở trên, ta đã gọi T_1^*, p_1^* và T_2^*, p_2^* là nhiệt độ và áp suất vi chính tắc của \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 . Tuy nhiên ở đây, ta có thêm hệ thức (II.29c), đặc trưng cho sự cân bằng của quá trình trao đổi hạt giữa hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 .

Nói chung, ta đặt:

$$\boxed{\mu^* = -T^* \frac{\partial S^*}{\partial N}} \quad , \quad \text{hay} \quad \boxed{\mu^* = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}} \quad (\text{II.30})$$

và gọi μ^* là thế hóa học vi chính tắc của hệ.

Như vậy, khi có sự cân bằng giữa hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 , ta có, từ (II.29c):

$$\mu_1^* = \mu_2^*.$$

Kết luận: Khi hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 tương tác nhau (nhiệt, cơ, và trao đổi hạt) và đạt đến trạng thái cân bằng, ta có nhiệt độ, áp suất và thế hóa học của hai hệ là bằng nhau:

$$T_1^* = T_2^*, \quad p_1^* = p_2^*, \quad \text{và} \quad \mu_1^* = \mu_2^*.$$

II.C.4 Đại lượng cường tính và đại lượng cộng tính

Ba đại lượng vật lý đặc trưng cho trạng thái cân bằng của hai hệ tương tác nhau là nhiệt độ, áp suất, và thế hóa học có tính chất đặc biệt quan trọng mà ta sẽ tìm hiểu dưới đây:

Xét một tham số vĩ mô đặc trưng cho một hệ \mathcal{S} . Giả sử hệ \mathcal{S} được phân làm hai hệ nhỏ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 . Gọi y_1, y_2 là các giá trị của đại lượng này của các hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 . Có hai trường hợp có thể xảy ra:

- hoặc ta có $y_1 + y_2 = y$. Khi này, y được gọi là *đại lượng cộng tính*.
- hoặc $y_1 = y_2 = y$. Khi này, y là *đại lượng cường tính*.

Ta có thể thấy ngay rằng các đại lượng sau đây là cộng tính: số hạt N , thể tích V , khối lượng M , năng lượng E , entropi S (các đại lượng này liên hệ trực tiếp đến số hạt của hệ).

Và các đại lượng sau là cường tính: mật độ khối lượng $\rho = \frac{M}{V}$ (thật vậy, tỉ số của hai đại lượng cộng tính trở thành cường tính), và theo như các phần II.C.1, 2, và 3 mà ta đã khảo sát ở trên, nhiệt độ, áp suất, thế hóa học đều là các đại lượng cường tính.

II.D Quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch

Khi xét một hệ vĩ mô thì thông thường hệ được đặt trong một số điều kiện nào đó (được định lượng hóa bởi các tham số vĩ mô y_1, y_2, \dots, y_n). Những trạng thái vĩ mô khả dĩ của hệ là tất cả những trạng thái tương thích với những hạn chế đặt ra cho hệ. Như vậy, nếu gọi Ω là số trạng thái vĩ mô khả dĩ thì ta có hệ thức hàm:

$$\Omega = \Omega(y_1, y_2, \dots, y_n).$$

Giả sử trạng thái vĩ mô đầu tiên của hệ với một số hạn chế nào đó tương ứng với số trạng thái vĩ mô khả dĩ là Ω_i . Giả sử ta lấy bớt một số hạn chế đi. Khi này, tất cả những trạng thái khả dĩ cũ vẫn còn là khả dĩ đối với hệ, nhưng ngoài ra, vì số hạn chế trên hệ bị bớt đi, nên thông thường có thể có thêm nhiều trạng thái vĩ mô nữa trở thành khả dĩ đối với hệ. Tức là việc lấy bớt hạn chế trên hệ có kết quả là hoặc làm tăng hoặc để không đổi số trạng thái vĩ mô khả dĩ lúc sau mà ta kí hiệu là Ω_f :

$$\Omega_f \geq \Omega_i$$

• Nếu $\Omega_f = \Omega_i$: hệ đã ở trạng thái cân bằng và có thể ở một trong những trạng thái vĩ mô khả dĩ với xác suất bằng nhau, sẽ vẫn được phân bố với cùng xác suất trên các trạng thái vĩ mô trên. Trạng thái cân bằng xem như không bị nhiễu loạn. Quá trình này là *quá trình thuận nghịch*.

• Nếu $\Omega_f > \Omega_i$: một khi hệ đã được phân bố một cách ngẫu nhiên trên các trạng thái vĩ mô khả dĩ thì việc lập lại hạn chế không thể làm cho hệ tự động rời những trạng thái đang có để quay trở lại những trạng thái với nhiều hạn chế hơn. Khi có một quá trình nào đó xảy ra trong một hệ cô lập để hệ đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, mà việc đặt thêm hoặc lấy bớt đi những hạn chế lên hệ cô lập này không thể thiết lập lại được trạng thái đầu tiên của hệ, thì quá trình đó là *quá trình bất thuận nghịch*.

Ví dụ: Xét hai hệ A và A' có nhiệt độ khác nhau ngăn cách bởi một vách lúc đầu cách nhiệt. Hai hệ A và A' tương tác nhiệt với nhau khi ta để cho vách ngăn truyền nhiệt (lấy bớt hạn chế). Sau một thời gian, các hệ đạt đến trạng thái cân bằng.

Bây giờ ta lại làm cho vách ngăn lại cách nhiệt (thiết lập lại hạn chế). Ta sẽ không thể thiết lập lại trạng thái đầu tiên là các hệ A và A' có nhiệt độ khác nhau được. Vậy quá trình truyền nhiệt ban đầu là một quá trình bất thuận nghịch.

Chú ý rằng quá trình thuận nghịch là một trường hợp đặc biệt, còn hầu hết các quá trình trong tự nhiên đều là quá trình bất thuận nghịch, tức là thông thường ta sẽ có: $\Omega_f > \Omega_i$.

Như vậy, về phương diện vĩ mô, nếu gọi ΔS^* là độ biến thiên của entropi vi chính tắc của một quá trình, thì ta có thể phát biểu rằng: *Những quá trình mà ta thường gặp là những quá trình có entropi tăng $\Delta S > 0$. Còn quá trình tương ứng với $\Delta S = 0$ là quá trình thuận nghịch.*

BÀI TẬP

- BT II.1** Hãy chứng minh trực tiếp định lý Liouville (không dùng định lý Gauss-Ostragradski) bằng cách xem chuyển động của các điểm pha theo thời gian trong không gian pha như là chuyển động của một chất lỏng qua một thể tích nguyên tố cố định có dạng hình hộp.
- BT II.2** Chứng minh rằng entropi vi chính tắc là một đại lượng cộng tính.
- BT II.3** Xét một khối khí có thể tích V , gồm N phân tử mà thế năng tương tác không đáng kể đối với động năng, chuyển động theo qui luật của cơ học cổ điển và có năng lượng phân bố trong khoảng $(0, E)$.
- 1/ Xét trường hợp một phân tử. Tính số trạng thái vi mô khả dĩ của phân tử này.
 - 2/ Suy ra số trạng thái vi mô khả dĩ của N phân tử của khối khí.
 - 3/ Thiết lập công thức tính năng lượng E của khối khí theo N và theo nhiệt độ vi chính tắc T^* .
- Suy ra dạng của phương trình trạng thái $f(p^*, V, T^*) = 0$, trong đó, p^* là áp suất vi chính tắc của hệ.
- BT II.4** 1/ Chứng minh rằng nhiệt độ vi chính tắc của một hệ là một đại lượng dương: $T^* > 0$.
- 2/ Chứng minh rằng khi hai hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 tiếp xúc nhiệt thì nhiệt lượng luôn được hấp thụ bởi hệ có nhiệt độ vi chính tắc nhỏ hơn và được phát ra bởi hệ có nhiệt độ vi chính tắc cao hơn.
- BT II.5** Xét hai hệ tương tác nhau ở trường hợp tổng quát (trao đổi nhiệt lượng, trao đổi thể tích, và trao đổi số hạt).
- Hãy xác định chiều trao đổi của thể tích và số hạt khi hai hệ tiến đến trạng thái cân bằng.

VẤN ĐỀ II.A
Hệ có nhiệt độ tuyệt đối âm

Biết rằng một electron có trạng thái lượng tử xác định bởi vectơ $\left| x, y, z, \hat{S}^2, S_z \right\rangle$, với $S = \frac{1}{2}$, và $S_z = \pm \frac{1}{2}$. Trong trường thế xuyên tâm, vectơ trạng thái này là $\left| \hat{H}, \hat{L}^2, L_z, \hat{S}^2, S_z \right\rangle$ hoặc $|n, l, m, S, m_s\rangle$ với n, l, m, S và m_s lần lượt là số lượng tử chính, số lượng tử quỹ đạo, số lượng tử từ, số lượng tử spin và số lượng tử mômen từ spin. Mỗi mức năng lượng E_n có bậc suy biến bằng $g_n = 2n^2$. Nếu ta chỉ chú ý đến số bậc tự do spin thì mỗi electron sẽ đặc trưng bởi một trong hai trạng thái $|S, m_s\rangle$ bằng $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ hoặc $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$, mà ta sẽ kí hiệu ngắn gọn là $|+\rangle$ hoặc $|-\rangle$, tương ứng với các năng lượng xác định $\varepsilon_+ = -\mu B$, và $\varepsilon_- = \mu B$ nếu ta xét hệ N spin đặt trong từ trường đều có cảm ứng từ \vec{B} .

(Các giá trị ε_+ và ε_- tính từ hàm Hamilton : $H = -\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$, với $\vec{\mu}_i = \gamma \vec{S}_i$ là moment từ của spin S_i).

Giả sử rằng hệ N spin ở trạng thái phân bố vi chính tắc.

1/ Hãy tính năng lượng toàn phần E của hệ. Suy ra số n_+ và n_- của những spin $|+\rangle$ và $|-\rangle$.

2/ Tính số trạng thái vi mô khả dĩ của hệ để suy ra các giá trị của entropi vi chính tắc S^* và nhiệt độ vi chính tắc T^* của hệ.

3/ Vẽ đường biểu diễn sự biến thiên của entropi S^* cũng như của $\frac{1}{T^*}$ và T^* theo đơn vị năng lượng rút gọn $\frac{E}{N\mu B}$.

Suy ra rằng hệ có thể có nhiệt độ tuyệt đối âm: $T^* < 0$ trong điều kiện xác định.

Chương III

PHÂN BỐ CHÍNH TẮC - ỨNG DỤNG

- III.A Hệ cân bằng với hệ điều nhiệt
- III.B Giới hạn nhiệt động lực
- III.C Ứng dụng cho hệ cổ điển
- III.D Ứng dụng cho hệ lượng tử

III.A Hệ cân bằng với hệ điều nhiệt

III.A.1 Khái niệm hệ điều nhiệt

Xét một hệ vật lý \mathcal{S} có năng lượng E , \mathcal{S} được tiếp xúc nhiệt với hệ \mathcal{T} có năng lượng $E_{\mathcal{T}}$. Giả sử hệ \mathcal{T} rất lớn so với hệ \mathcal{S} , tức là: $E_{\mathcal{T}} \gg E$. Do điều kiện này, khi ở trạng thái cân bằng nhiệt, E thay đổi đáng kể trong khi trạng thái vĩ mô của \mathcal{T} hầu như không đổi. Hệ \mathcal{T} được gọi là *hệ điều nhiệt* của hệ \mathcal{S} .

Khi \mathcal{S} ở trạng thái cân bằng với \mathcal{T} , ta nói rằng \mathcal{S} ở phân bố chính tắc và các hệ tương tự với \mathcal{S} tạo thành tập hợp thống kê gọi là *tập hợp chính tắc*.

Về mặt định lượng, để có điều kiện cho hệ \mathcal{T} là hệ điều nhiệt, ta nhận xét rằng hệ tổng hợp $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ là hệ cô lập, có năng lượng tổng cộng là: $E_{\text{tc}} = E_{\mathcal{T}} + E$. Theo định nghĩa, nhiệt độ vi chính tắc của hệ \mathcal{T} là:

$$\frac{1}{T_{\mathcal{T}}^*} = \left. \frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}} \right|_{E_{\mathcal{T}} = E_{\text{tc}} - E}$$

Vậy, đầu tiên thì $T_{\mathcal{T}}^*$ phụ thuộc E . Nhưng nếu \mathcal{T} là hệ điều nhiệt thì ta phải có $T_{\mathcal{T}}^*$ độc lập đối với E .

Ta dùng công thức khai triển Taylor của hàm $\frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\mathcal{T}})$ tại điểm $E_{\mathcal{T}} = E_{\text{tc}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\mathcal{T}}) &= \frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\text{tc}}) + (E_{\mathcal{T}} - E_{\text{tc}}) \left. \frac{\partial^2 S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}^2} \right|_{E_{\mathcal{T}} = E_{\text{tc}}} + \dots \\ &= \frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\text{tc}}) - E \left. \frac{\partial^2 S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}^2} \right|_{E_{\mathcal{T}} = E_{\text{tc}}} + \dots \end{aligned}$$

Từ đó, ta suy ra rằng điều kiện định lượng để $\frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}} = \frac{1}{T_{\mathcal{T}}^*}$ không phụ thuộc năng lượng E của hệ \mathcal{S} ,

tức là để hệ \mathcal{T} là hệ điều nhiệt, là:

$$E \left. \frac{\partial^2 S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}^2} \right|_{E_{\text{tc}}} \ll \left. \frac{\partial S_{\mathcal{T}}^*}{\partial E_{\mathcal{T}}} \right|_{E_{\text{tc}}} . \quad (\text{III.1})$$

Ta gọi *nhiệt độ chính tắc* T của hệ \mathcal{S} cân bằng với hệ điều nhiệt \mathcal{T} là nhiệt độ vi chính tắc của \mathcal{T} :

$$T = T_{\tau}^* \quad (\text{III.2})$$

Khi này, nhiệt độ T của \mathcal{S} là tham số ngoại (vì bị áp đặt từ nhiệt độ vi chính tắc T_{τ}^* của hệ \mathcal{T}), và năng lượng E của hệ \mathcal{S} là biến số nội. (Trong khi ở phân bố vi chính tắc cho hệ cô lập, năng lượng và nhiệt độ đều là tham số ngoại).

III.A.2 Thừa số Boltzmann trong phân bố chính tắc

Xét hệ \mathcal{S} cân bằng nhiệt với hệ điều nhiệt \mathcal{T} , tức là điều kiện (III.1) được thỏa.

Gọi (I) là một trạng thái vi mô của \mathcal{S} , có năng lượng E_I . Nếu gọi E_{tc} là năng lượng (với độ gần đúng δE) của hệ tổng hợp $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$, thì năng lượng của hệ \mathcal{T} là E_{τ} phải thỏa:

$$E_I + E_{\tau} = E_{tc}, \quad (\text{III.3})$$

Vì hệ tổng hợp $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ là hệ cô lập nên ta có thể áp dụng tiên đề cơ bản của cơ học thống kê: các trạng thái vi mô khả dĩ của $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ là đồng xác suất. Xác suất P_I để \mathcal{S} ở trạng thái (I) sẽ bằng số trạng thái của $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ để \mathcal{S} ở trạng thái này (số biến cố thuận lợi) chia cho tổng số những trạng thái của $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ (số biến cố tổng cộng) là Ω_{tc} . Nhưng vì khi \mathcal{S} ở trạng thái (I) thì \mathcal{T} ở trạng thái có năng lượng $E_{\tau} = E_{tc} - E_I$, nên

$$P_I = \frac{\Omega_{\tau}}{\Omega_{tc}}, \quad (\text{III.4})$$

với Ω_{τ} là số trạng thái của \mathcal{T} (bằng số trạng thái của $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ khi \mathcal{S} ở trạng thái (I)).

Vì $\Omega_{tc} = \text{const}$ nên ta có thể viết:

$$P_I = C \Omega_{\tau}(E_{\tau} = E_{tc} - E_I). \quad (\text{III.6})$$

Vì theo định nghĩa, entropi vi chính tắc của \mathcal{T} là $S_{\tau}^* = k \ln \Omega_{\tau}$, nên ta có:

$$P_I = C \exp\left(\frac{S_{\tau}^*}{k}\right).$$

Ta dùng công thức khai triển Taylor của hàm $S_{\tau}^*(E_{\tau})$ quanh điểm E_{tc} :

$$S_{\tau}^*(E_{\tau}) = S_{\tau}^*(E_{tc}) + (E_{\tau} - E_{tc}) \left. \frac{\partial S_{\tau}^*}{\partial E_{\tau}} \right|_{E_{tc}} + \frac{1}{2} (E_{\tau} - E_{tc})^2 \left. \frac{\partial^2 S_{\tau}^*}{\partial E_{\tau}^2} \right|_{E_{tc}} + \dots$$

Với điều kiện (III.1), ta thấy chỉ cần

giữ lại hai số hạng đầu trong hệ thức trên và vì $E_{\tau} - E_{tc} = -E_I$, $\left. \frac{\partial S_{\tau}^*}{\partial E_{\tau}} \right|_{E_{tc}} = \frac{1}{T_{\tau}^*} = \frac{1}{T}$, ta có

$$S_{\tau}^*(E_{\tau}) = S_{\tau}^*(E_{tc}) - \frac{E_I}{T}.$$

Vậy

$$P_I = C \exp\left(\frac{S_{\tau}^*(E_{tc})}{k} - \frac{E_I}{kT}\right).$$

Cuối cùng, ta có công thức tính xác suất để hệ \mathcal{S} ở trạng thái (I) có năng lượng E_I :

$$P_I = \frac{1}{Z} \cdot e^{-E_I/kT} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_I} \quad (\text{III.7})$$

Đại lượng $kT = \frac{1}{\beta}$ được gọi là *năng lượng đặc trưng* và Z gọi là *hàm tổng thống kê*, được tính theo

điều kiện chuẩn hóa $\sum_{(\ell)} P_{\ell} = 1$:

$$Z = \sum_{(\ell)} e^{-E_{\ell}/kT} = \sum_{(\ell)} e^{-\beta E_{\ell}} \quad (III.8)$$

Phân bố thống kê được xác định bởi công thức (III.7) được gọi là *phân bố chính tắc*.

Số hạng $e^{-E_{\ell}/kT}$ được gọi là *thừa số Boltzmann* của phân bố chính tắc.

III.A.3 Phân bố thống kê của năng lượng

Trong phân bố chính tắc, nhiệt độ của hệ là tham số ngoại (ấn định bởi nhiệt độ của hệ điều nhiệt), trong khi năng lượng của hệ tự do biến thiên; đó là biến số nội. Sau đây, ta sẽ xét sự phân bố thống kê của đại lượng quan trọng này.

a) Trường hợp tổng quát

Mỗi mức năng lượng E_{ℓ} của hệ có thể suy biến. Ta gọi $g(E_{\ell})$ là bậc suy biến của E_{ℓ} . Vậy, trong trường hợp tổng quát, xác suất để hệ có năng lượng E_{ℓ} phải được nhân lên bởi thừa số $g(E_{\ell})$:

$$P(E_{\ell}) = g(E_{\ell}) \frac{1}{Z} e^{-E_{\ell}/kT}, \quad (III.9)$$

và hàm tổng thống kê được tính:

$$Z = \sum_{E_{\ell}} g(E_{\ell}) e^{-\beta E_{\ell}}$$

Giá trị trung bình của năng lượng được tính bởi:

$$\bar{E} = \sum_{(\ell)} E_{\ell} \cdot P_{\ell} = \frac{1}{Z} \sum_{(\ell)} E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} \quad (III.11a)$$

$$= \sum_{E_{\ell}} E_{\ell} \cdot P(E_{\ell}) = \frac{1}{Z} \sum_{E_{\ell}} E_{\ell} \cdot g(E_{\ell}) e^{-\beta E_{\ell}} \quad (III.11b)$$

b) Trường hợp xấp xỉ liên tục của năng lượng

Ta xét trường hợp năng lượng biến thiên liên tục. Điều kiện để phép tính gần đúng này được thực hiện là: các mức năng lượng phân bố rất sát nhau sao cho trong khoảng năng lượng δE có một số rất lớn các mức, đồng thời, hàm $f(E_{\ell})$ để lấy tổng phải biến thiên rất chậm sao cho ta có $f(E_{\ell}) \cong f(E)$.

Khi này, nếu gọi $w(E)$ là mật độ xác suất thì xác suất để hệ có năng lượng trong khoảng E và $E+dE$ là

$$dP(E) = w(E)dE. \quad (III.12a)$$

Mặt khác, nếu gọi $\rho(E)$ là mật độ trạng thái thì số trạng thái có năng lượng trong khoảng E và $E+dE$ là $\rho(E)dE$. Vì xác suất để có một trạng thái này là $\frac{1}{Z} e^{-\beta E}$ nên

$$dP(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \rho(E)dE. \quad (III.12b)$$

So sánh (III.12a) và (III.12b), ta có

$$w(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \rho(E). \quad (III.13)$$

Do điều kiện chuẩn hóa $\int_{E_0}^{+\infty} dP(E) = 1$ (E_0 là mức năng lượng cơ bản của hệ, có nghĩa là giá trị

năng lượng thấp nhất), từ (III.12b), ta có:

$$Z = \int_{E_0}^{+\infty} e^{-\beta E} \rho(E) dE \quad (\text{III.14})$$

Trong không gian pha, nếu số bậc tự do của hệ là f , thì số trạng thái có năng lượng trong khoảng E và $E+dE$ là

$$\rho(E)dE = \frac{d\bar{q}d\bar{p}}{(2\pi\hbar)^f},$$

với $d\bar{q} = \prod_{i=1}^f dq_i$, $d\bar{p} = \prod_{i=1}^f dp_i$

Vậy

$$dP(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} d\bar{q}d\bar{p}. \quad (\text{III.15a})$$

Và ta có công thức tính hàm tổng thống kê:

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int_{E_0}^{+\infty} e^{-\beta E} d\bar{q}d\bar{p}. \quad (\text{III.15b})$$

Giá trị trung bình của năng lượng khi đại lượng này phân bố liên tục được tính, từ trường hợp phân bố gián đoạn:

$$\bar{E} = \sum_{(\ell)} E_{\ell} P_{\ell} \rightarrow \int_{E_0}^{+\infty} E dP(E) = \int_{E_0}^{+\infty} E w(E) dE.$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int_{E_0}^{+\infty} E e^{-\beta E} \rho(E) dE. \quad (\text{III.16})$$

Hay

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int_{E_0}^{+\infty} E e^{-\beta E} d\bar{q}d\bar{p}. \quad (\text{III.17})$$

III.A.4 Các đại lượng đặc trưng cho hệ chính tắc

• Ta thường dùng hệ thức toán tử sau:

$$\boxed{\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T}}. \quad (\text{III.18})$$

• *Năng lượng tự do* của hệ được định nghĩa bởi:

$$\boxed{F = -kT \ln Z} \quad (\text{III.19})$$

• Ta có:

$$Z = \sum_{(\ell)} E e^{-\beta E_{\ell}} \Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{(Z)'}{Z} = \frac{\sum (-E_{\ell}) e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} = -\bar{E}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)} \quad (\text{III.20})$$

- Ta định nghĩa *nhật dung đẳng tích*:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (\text{với } V, N, \dots = \text{const}) \quad (\text{III.21a})$$

và *nhật dung riêng đẳng tích*:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}, \quad (\text{III.21b})$$

với $n = \frac{N}{N_A}$ là số mol của hệ.

- Ta có thể chứng minh được công thức của *entropi chính tắc*:

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (\text{III.22})$$

- *Áp suất chính tắc* của hệ được định nghĩa bởi:

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}, \quad (\text{III.23})$$

và *thế hóa học chính tắc*:

$$\mu = + \frac{\partial F}{\partial N}. \quad (\text{III.24})$$

III.B Giới hạn nhiệt động lực

III.B.1 Khái niệm giới hạn nhiệt động lực

Ta nói rằng một hệ vĩ mô đạt đến *giới hạn nhiệt động lực* khi kích thước hệ đủ lớn để những thăng giáng thống kê của các biến số nội là không đáng kể. Khi này, mỗi biến số nội chỉ nhận một giá trị duy nhất (là giá trị trung bình và cũng là giá trị cái nhiên nhất, vì độ lệch giữa hai đại lượng này trở nên không đáng kể, như ta sẽ thấy dưới đây).

Hệ vĩ mô ở giới hạn nhiệt động lực được gọi là *hệ nhiệt động lực*.

III.B.2 Phân bố chính tắc ở giới hạn nhiệt động lực

Ta có công thức tính mật độ xác suất (III.13):

$$w(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \rho(E)$$

với $\rho(E)$ là mật độ trạng thái, nên số trạng thái vi mô khả dĩ là:

$$\begin{aligned} \Omega &= \rho(E) dE \Rightarrow \ln \Omega = \ln \rho(E) + \ln(dE) \cong \ln \rho(E) \\ \Rightarrow S^* &= k \ln \Omega = k \ln \rho. \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

$$\ln w(E) = \ln \rho(E) - \beta E - \ln Z = \frac{S^*(E)}{k} - \beta E - \ln Z. \quad (\text{III.26})$$

Ta gọi E_m là giá trị cái nhiên nhất:

$$\frac{\partial \ln w(E)}{\partial E} = 0 = \frac{1}{k} \frac{\partial S^*}{\partial E} \Big|_{E_{tc}} - \beta = \frac{1}{kT^*(E_m)} - \beta$$

$$\Rightarrow T^*(E_m) = T$$

Tức là một hệ vĩ mô cân bằng với hệ điều nhiệt thì giá trị cái nhiên nhất E_m của năng lượng là giá trị làm cho hệ này có nhiệt độ vi chính tắc bằng nhiệt độ của hệ điều nhiệt.

Ta dùng công thức khai triển Taylor của hàm $\ln w(E)$ quanh giá trị của E_m và chỉ giữ lại ba số hạng đầu:

$$\ln w(E) = \ln w(E_m) + (E - E_m) \frac{\partial w}{\partial E} \Big|_{E_m} + \frac{1}{2} (E - E_m)^2 \frac{\partial^2 w}{\partial E^2} \Big|_{E_m}$$

$$\forall \text{I} \quad \frac{\partial w}{\partial E} \Big|_{E_m} = 0, \text{ và đặt:}$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial E^2} \Big|_{E_m} = \frac{1}{k} \frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} \Big|_{E_m} = - \frac{1}{(\Delta E)^2}$$

$$(\text{vì } \ln w \text{ có cực đại tại } E_m \text{ nên } \frac{\partial^2 w}{\partial E^2} < 0),$$

ta có

$$\begin{aligned} \ln w(E) &= \ln w(E_m) - \frac{(E - E_m)^2}{2(\Delta E)^2} \\ \Rightarrow w(E) &= w(E_m) \exp \left[- \frac{(E - E_m)^2}{2(\Delta E)^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

Từ điều kiện chuẩn hóa

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(E) dE = 1,$$

ta có

$$w(E_m) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{(E - E_m)^2}{2(\Delta E)^2} \right] dE = 1$$

Do tích phân Poisson

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{(E - E_m)^2}{2(\Delta E)^2} \right] dE = \sqrt{2\pi(\Delta E)^2},$$

ta suy ra:

$$w(E_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta E)^2}}. \quad (\text{III.28})$$

Mặt khác, ta có, từ công thức (III.26)

$$\ln w(E_m) = \frac{S^*(E_m)}{k} - \beta E_m - \ln Z,$$

tức là

$$w(E_m) = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{S^*(E_m)}{k} - \beta E_m \right], \quad (\text{III.29})$$

So sánh với (III.28), ta có được:

$$Z = \sqrt{2\pi(\Delta E)^2} \cdot \exp \left[\frac{S^*(E_m)}{k} - \beta E_m \right], \quad (\text{III.30})$$

với

$$\frac{1}{(\Delta E)^2} = -\frac{1}{k} \frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2}. \quad (\text{III.31})$$

Kết luận:

• Hệ thức (III.27) chứng tỏ rằng mật độ xác suất biến thiên theo năng lượng theo dạng phân bố Gauss, tại giá trị E_m .

• Vì năng lượng E và entropi S đều tăng tỷ lệ với số hạt N của hệ nên từ (III.31), ta thấy $(\Delta E)^2$ biến thiên như số hạt N .

Vậy:

$$\frac{\Delta E}{E_m} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (\text{III.32})$$

Tức là phân bố có sai số tương đối rất nhỏ khi số hạt N của hệ là rất lớn.

III.B.3 Sự tương đương giữa các phân bố ở giới hạn nhiệt động lực

Từ công thức tính năng lượng tự do:

$$F = -kT \ln Z,$$

ta có

$$F = -kT \left[\frac{S^*(E_m)}{k} - \beta E_m - \frac{1}{Z} \ln 2\pi(\Delta E)^2 \right].$$

Vì E_m và S^* đều tỷ lệ với N , trong khi số hạng cuối tỷ lệ chỉ với $\ln N$, nên khi N rất lớn (giới hạn nhiệt động lực), ta có được

$$F = E_m - TS^*(E_m).$$

Từ công thức tính entropi $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ (III.22), ta cũng suy ra được rằng:

$$S = S^*(E_m) + \frac{k}{2} \ln 2\pi(\Delta E)^2.$$

Và như vậy, ở giới hạn nhiệt động lực:

$$S = S^*(E_m)$$

Ta cũng đã có:

$$T = T^*(E_m).$$

Và tương tự, ta cũng chứng minh được cho áp suất và thế hóa học :

$$p = p^*(E_m),$$

$$\mu = \mu^*(E_m).$$

Kết luận: Đối với hệ vĩ mô (có số bậc tự do hay số hạt rất lớn) ở trạng thái cân bằng, các phân bố vi chính tắc và phân bố chính tắc là tương đương: các đại lượng vi chính tắc đồng nhất với các đại

lượng chính tắc (như nhiệt độ, entropi, năng lượng tự do, áp suất, thế hóa học,...), và được gọi là *các đại lượng nhiệt động lực*.

Cần chú ý rằng kết luận trên chỉ đúng đối với hệ nhiệt động lực ở trạng thái cân bằng. Nếu ta có một hệ đầu tiên không ở trạng thái cân bằng thì hệ sẽ tiến hóa khác nhau tùy theo trường hợp ta để hệ cô lập hoặc để hệ tương tác nhiệt với một hệ điều nhiệt.

III.C Ứng dụng cho hệ cổ điển

Một cách tổng quát, thay vì dùng cơ học lượng tử ta có thể sử dụng cơ học cổ điển để giải quyết bài toán liên quan đến tính chất vi mô của hệ với độ chính xác khá cao nếu hằng số cơ bản $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ có độ lớn không đáng kể đối với những đại lượng vật lý (cùng đơn vị) của hệ vật lý đang xét. Ví dụ như đối với chuyển động của hạt, cơ học cổ điển có thể sử dụng nếu các độ bất định thực nghiệm của tọa độ δx và của động lượng δp_x thỏa điều kiện:

$$\delta x \delta p_x \gg \hbar .$$

Hoặc là đối với dao động tử điều hòa có tần số góc ω và được giữ ở nhiệt độ T , phương pháp cơ học cổ điển là thích hợp nếu ta có :

$$kT \gg \hbar \omega .$$

III.C.1 Hàm tổng thống kê cổ điển

a) Trường hợp hệ hạt phân biệt được

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int e^{-\beta E} d\bar{q}d\bar{p} , \quad (III.33)$$

với f là số bậc tự do của hệ, và $d\bar{q} = \prod_{i=1}^f dq_i$, $d\bar{p} = \prod_{i=1}^f dp_i$.

b) Trường hợp hệ hạt không phân biệt được

Vì khi hai hạt giao hoán nhau, ta vẫn chỉ có một trạng thái trong khi trong không gian pha, ta vẫn có hai thể tích nguyên tố , (số ô) khác nhau, nên số trạng thái thật sự phải bằng số thể tích này chia cho 2.

Vậy, đối với hệ có N hạt, số trạng thái vi mô thật sự sẽ bằng số thể tích nguyên tố chia cho $N!$, là số lần hoán vị của N hạt :

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta E} d\bar{q}d\bar{p} . \quad (III.34)$$

III.C.2 Phân bố Maxwell

Xét một chất khí lý tưởng gồm những phân tử đơn nguyên tử có nhiệt độ T và thể tích V . Ta xét một phân tử xác định và áp dụng phân bố chính tắc cổ điển cho phân tử này, các phân tử còn lại xem như đóng vai trò của hệ điều nhiệt ở nhiệt độ T .

Vì là hệ khí lý tưởng nên năng lượng của phân tử đơn thuần là động năng:

$$E = \frac{p^2}{2m} .$$

Xác suất $P(\bar{r}, \bar{p})d\bar{r}d\bar{p}$ để phân tử có vị trí trong khoảng \bar{r} và $\bar{r} + d\bar{r}$ và có động lượng trong khoảng \bar{p} và $\bar{p} + d\bar{p}$ bằng số “ô” trong không gian pha $\frac{d\bar{r}d\bar{p}}{(2\pi\hbar)^3}$ nhân với xác suất $e^{-\beta p^2/2m}$ để phân tử ở trong “ô” này :

$$P(\bar{r}, \bar{p})d\bar{r}d\bar{p} \propto e^{-\beta p^2/2m} \frac{d\bar{r}d\bar{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Vậy xác suất $P(\bar{p})d\bar{p}$ để phân tử có động lượng trong khoảng \bar{p} và $\bar{p} + d\bar{p}$ được tính:

$$P(\bar{p})d\bar{p} = \int_V P(\bar{r}, \bar{p})d\bar{r}d\bar{p} \propto e^{-\beta p^2/2m}.$$

Từ đó, ta có thể tính xác suất $P'(\bar{v})d\bar{v}$ để vận tốc của phân tử ở trong khoảng \bar{v} và $\bar{v} + d\bar{v}$ là:

$$P'(\bar{v})d\bar{v} = C e^{-\beta m v^2/2} d\bar{v}. \quad (\text{III.35})$$

Kết quả trên được gọi là *phân bố Maxwell* của vận tốc phân tử khí lý tưởng đơn nguyên tử. (C là hằng số được tính bởi điều kiện chuẩn hóa).

III.C.3 Định lí phân bố đều

Trong cơ học thống kê cổ điển, năng lượng của một hệ vật lý là hàm của f tọa độ suy rộng q_1, q_2, \dots, q_f và của f động lượng suy rộng p_1, p_2, \dots, p_f :

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (\text{III.36})$$

Thông thường, ta có thể có hai điều kiện sau được thỏa:

i) Năng lượng toàn phần được phân làm hai phần:

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f), \quad (\text{III.37a})$$

trong đó ε_i chỉ phụ thuộc p_i và phần còn lại E' không phụ thuộc p_i .

ii) Hàm ε_i có dạng toàn phương theo thành phần p_i của động lượng:

$$\varepsilon_i(p_i) = b p_i^2, \quad \text{với } b = \text{const}. \quad (\text{III.37b})$$

Trường hợp ta thường gặp là $\varepsilon_i(p_i)$ là động năng, chỉ phụ thuộc mỗi thành phần của động lượng, trong khi thế năng không phụ thuộc động lượng.

Sau đây, ta sẽ tính giá trị trung bình của ε_i khi hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt.

Khi hệ cân bằng ở nhiệt độ $T = (k\beta)^{-1}$, hệ ở trạng thái phân bố chính tắc, giá trị trung bình của ε_i được tính theo các tích phân trong toàn bộ không gian pha:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} dq_1 \dots dp_f}. \quad (\text{III.38})$$

Nếu điều kiện i) được thỏa, ta có:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f},$$

trong đó, các tích phân thứ nhì ở tử số và mẫu số không được tính theo biến p_i , như vậy, các tích phân này giống nhau và ta có thể đơn giản để có

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} \varepsilon_i \cdot dp_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i} = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right)$$

Khi điều kiện ii) được thỏa:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} \varepsilon_i \cdot dp_i = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-by^2} dy,$$

với biến phụ $y = \beta^{1/2} p_i$.

Vậy

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left[-\frac{1}{2} \ln\beta + \ln \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-by^2} dy \right] = \frac{1}{2\beta},$$

vì số hạng thứ nhì trong tổng để lấy đạo hàm không phụ thuộc β .

Cuối cùng, ta có

$$\boxed{\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2} kT} \quad (III.39)$$

Tức là giá trị trung bình của mỗi số hạng toàn phương độc lập của năng lượng là bằng $\frac{1}{2} kT$.

Kết quả quan trọng trên được gọi là *định lí phân bố đều* trong cơ học thống kê cổ điển.

Chú thích:

Nếu thay vì hệ thức (III.37a) cho động lượng p_i , ta lại có điều kiện cho tọa độ q_i như sau

$$E = \varepsilon_i(q_i) + E'(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (III.40a)$$

và

$$\varepsilon_i(q_i) = b q_i^2, \quad (III.40b)$$

thì bằng cách tính tương tự, ta cũng có kết quả sau:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2} kT.$$

Cần chú ý rằng định lí phân bố đều chỉ đúng trong giới hạn cổ điển, tức là khi giá trị trung bình của khoảng cách giữa các mức năng lượng chung quanh giá trị trung bình \bar{E} là rất nhỏ đối với năng lượng đặc trưng: $\Delta E \ll kT$, tức là khi nhiệt độ đủ cao. Còn khi nhiệt độ T của hệ chỉ cho ta: $\Delta E \geq kT$, ta không thể sử dụng định lí phân bố đều được nữa.

ỨNG DỤNG:

a) Xét một phân tử của một khối khí (không nhất thiết là khí lí tưởng) ở nhiệt độ T . Nếu phân tử này có khối lượng m và khối tâm có động lượng $\vec{p} = m\vec{v}$, với \vec{v} là vận tốc của khối tâm, động năng của phân tử này là:

$$K = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Chú ý rằng động năng của các phân tử khác, thế năng tương tác giữa các phân tử, và cả nội năng do chuyển động nội tại trong phân tử (như dao động và chuyển động quay, nếu là phân tử đa nguyên tử), đều không phụ thuộc mỗi thành phần p_i^2 . Vì vậy, ta có thể áp dụng định lí phân bố đều cho mỗi thành phần của động năng, tức là

$$\bar{K} = \frac{3}{2}kT. \quad (\text{III.41})$$

b) Xét một dao động tử điều hòa tuyến tính cổ điển, cơ năng toàn phần của dao động tử là

$$E = K + U = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2.$$

Áp dụng lần lượt định lý phân bố đều cho K và U, ta có

$$\bar{K} = \frac{1}{2}kT, \quad \bar{U} = \frac{1}{2}kT,$$

nên:

$$\bar{E} = kT. \quad \square \quad (\text{III.42})$$

• **Định lý virial**

Xét một hệ khí gồm N phân tử, chiếm thể tích V. Ta giả sử các phân tử không có cấu trúc nội tại và N, V đủ lớn để hệ có thể được xem là hệ nhiệt động lực. Xét một phân tử (i) có vectơ vị trí \vec{r}_i , và tổng hợp lực tác dụng lên phân tử là \vec{f}_i .

Virial của hệ được định nghĩa là:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \quad (\text{III.43})$$

Giả sử tâm quán tính của hệ đứng nghỉ trong hệ qui chiếu quán tính: $\sum_{i=1}^N \vec{f}_i = \vec{0}$. Khi này, virial \mathcal{V}

độc lập với gốc tọa độ.

Nếu gọi \vec{p}_i là động lượng của phân tử (i), các phương trình chuyển động của (i) được viết:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m},$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{f}_i.$$

Từ đó:

$$\frac{d}{dt}(\vec{r}_i \cdot \vec{p}_i) = \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i + \frac{p_i^2}{m_i}$$

Lấy tổng trên tập hợp N phân tử:

$$\frac{d}{dt} \sum \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i = \mathcal{V} + 2K,$$

với :

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}$$

là tổng động năng của cả hệ.

Lấy trị trung bình theo thời gian của hệ thức trên:

$$\hat{\mathcal{V}} + 2\hat{K} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i \right) = 0.$$

(Thật vậy, trị trung bình của $\frac{dg}{dt}$ là:

$$\frac{d\bar{g}}{dt} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dg}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} [g(\tau) - g(0)].$$

Vì $g = \sum_{i=1}^N \bar{r}_i \cdot \bar{p}_i$ là đại lượng bị chặn, nên giới hạn trên bằng không).

Hơn nữa, ở trạng thái cân bằng, trị trung bình theo thời gian bằng trị trung bình trên tập hợp (nguyên lí ergodic), nên:

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \bar{\mathcal{G}}. \quad \square \quad (\text{III.44})$$

Hệ thức trên là nội dung của *định lí virial*: “Ở trạng thái cân bằng, trị trung bình của động năng của hệ bằng $-\frac{1}{2}$ giá trị trung bình của virial của hệ”.

So sánh với định lí phân bố đều cho động năng của hệ N phân tử (III.41), ta có

$$\bar{\mathcal{G}} = -3NkT.$$

III.C.4 Khí lí tưởng

a) Hàm tổng thống kê

Để tìm lại các kết quả thực nghiệm đã có cho khí lí tưởng, tức là cho hệ hạt đồng nhất, độc lập (thế năng tương tác giữa các hạt không đáng kể đối với động năng của mỗi hạt) và không phân biệt được, đầu tiên, ta xét trường hợp một hạt M có tọa độ \vec{r} và động lượng \vec{p} chuyển động trong thể tích V, tức là trong giếng thế ba chiều:

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{khi } M(\vec{r}) \in V \\ \infty & \text{khi } M(\vec{r}) \notin V \end{cases} \quad (\text{III.45})$$

Với $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ là tọa độ của M và V là thể tích của một khối lập phương. Giả sử hạt ở trạng thái chính tắc $\{T, x\}$.

Hàm tổng thống kê Z_1 của một hạt M này được tính:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \exp(-\beta E) d\vec{q} d\vec{p}, \quad (\text{III.46})$$

với $E = \frac{p^2}{2m} + U$ là năng lượng của hạt, bằng tổng số của động năng $\frac{p^2}{2m}$ và thế năng U.

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \exp[-\beta(\frac{p^2}{2m} + U)] d\vec{q} d\vec{p} \\ &= \frac{1}{h^3} \int \exp(-\frac{\beta p^2}{2m}) d\vec{p} \int \exp(-\beta U) d\vec{q} \\ &= \left[\frac{1}{h} \int \exp(-\frac{\beta p_x^2}{2m}) dp_x \right]^3 \cdot \int \exp(-\beta U) dx dy dz \end{aligned}$$

Áp dụng công thức tích phân Poisson cho tích phân thứ nhất, ta có

$$I = \frac{1}{h} \int \exp(-\frac{\beta p_x^2}{2m}) dp_x = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT}. \quad (\text{III.47})$$

Để tính tích phân thứ hai, ta nhận xét rằng khi $M \in V$, $U = 0$, và khi $M \notin V$, $U \rightarrow \infty$, nên

$$J = \int \exp(-\beta U) dx dy dz = V.$$

Vậy:

$$Z_1 = I^3 J = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (\text{III.48})$$

Chú ý: Để tính tích phân $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\frac{\beta p^2}{2m}) d\vec{p}$, ta cũng có thể dùng tọa độ cầu (p, θ, φ):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\frac{\beta p^2}{2m}) d\vec{p} &= \int \exp(-\frac{\beta p^2}{2m}) p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi \\ &= 4\pi \int_0^{+\infty} \exp(-\frac{\beta p^2}{2m}) p^2 dp = (2\pi mkT)^{3/2}, \end{aligned}$$

bằng cách dùng công thức của tích phân Poisson:

$$\int_0^{+\infty} t^2 e^{-at^2} dt = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}.$$

Bây giờ, ta xét hệ hạt đồng nhất, độc lập, và không phân biệt được ở trong giếng thế cho bởi công thức (III.45), ở trạng thái chính tắc $\{T, x\}$. Năng lượng của hệ cho bởi:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_i, \quad (\text{III.49})$$

và hàm tổng thống kê của hệ được tính:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp(-\beta E) d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N. \quad (\text{III.50})$$

(Chú ý rằng thừa số $\frac{1}{N!}$ có trong biểu thức của Z do giả thiết hệ hạt không phân biệt được).

Vì các hạt là đồng nhất nên ta có:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_i\right] d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} \int \exp\left[-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m} + U_i\right)\right] d\vec{q}_i d\vec{p}_i \right]^N. \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

Nhận xét rằng biểu thức trong dấu móc $\{\dots\}$ chính là hàm tổng thống kê của một hạt Z_1 mà ta đã tính được (công thức (III.48)), ta có:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} (Z_1)^N \\ Z &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (\text{III.52})$$

b) Khảo sát nhiệt động lực

Đối với hệ ta xét là hệ vĩ mô; N đủ lớn để ta có thể áp dụng công thức Stirling:

$$\ln(N!) \cong N \ln N,$$

để có

$$\ln Z = N \ln N + N \ln V + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}}.$$

Vậy, ta có công thức tính năng lượng tự do Helmholtz:

$$F = -kT \ln Z$$

$$= -kTN[\ln N + \ln V] - kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}}. \quad (\text{III.53})$$

Áp suất chính tắc của hệ là

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V}, \quad (\text{III.54})$$

và ta có phương trình trạng thái của khí lý tưởng:

$$\boxed{pV = NkT} \quad (\text{III.55})$$

Ta cũng tính được entropi của hệ:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\boxed{S = \frac{3}{2} Nk \ln T + S_0}, \quad (\text{III.56})$$

với S_0 là hằng số.

Cuối cùng, công thức tính nội năng của hệ khí lý tưởng được suy ra từ:

$$U = \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

và ta có được

$$\boxed{U = \bar{E} = \frac{3}{2} NkT} \quad (\text{III.57})$$

Kết quả này ta có thể thu được bằng cách áp dụng định lý phân bố đều cho hệ N hạt khí lý tưởng.

III.C.5 Khí van der Waals

Trong chất khí, ta có thể năng tương tác giữa các hạt (phân tử) nhỏ hơn so với động năng của hạt (khi thế năng tương tác có thể bỏ qua, ta có chất khí lý tưởng, còn nếu thế năng này có thể so sánh được đối với động năng của hạt, thì hệ các hạt này được xem như là chất lỏng). Giả sử hệ khí này ở trạng thái chính tắc.

Hàm tổng thống kê của hệ hạt ở phép gần đúng cổ điển là:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\beta E} d\bar{q} d\bar{p}, \quad (\text{III.58})$$

trong đó:

$$E = \frac{1}{2m} \sum p_i^2 + U(\bar{q}), \quad (\text{III.59})$$

nếu ta giả sử hệ hạt là đồng nhất, không phân biệt được. Ta có công thức tính hàm tổng thống kê:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum p_i^2} d\bar{p} \cdot \int e^{-\beta U(\bar{q})} d\bar{q},$$

Nhưng vì:

$$\int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum p_i^2} d\bar{p} = \left(\int e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} d\bar{p}_i \right)^N = \left(4\pi \int e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} p_i^2 dp_i \right)^N$$

$$\Rightarrow \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum p_i^2} d\vec{p} = (2\pi mkT)^{3N/2},$$

nên

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} Z_u, \quad (\text{III.60})$$

với

$$Z_u = \int e^{-\beta U(\vec{q})} d\vec{q} \quad (\text{III.61})$$

là hàm tổng thống kê liên quan đến thế năng tương tác giữa các hạt.

(Trong trường hợp $\beta U(\vec{q}) \rightarrow 0$, ta sẽ có: $Z_u = V^N$, và ta tìm lại được kết quả cho hệ khí lí tưởng).

Ta giả sử rằng tương tác của hạt thứ ba với hai hạt đang xét là không đáng kể, tức là thế năng tương tác của toàn hệ hạt $U(\vec{q})$ là tổng của thế năng tương tác của từng cặp hạt (i,j): $u_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ (vì thế năng tương tác giữa hai hạt chỉ phụ thuộc khoảng cách tương đối $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ giữa hai hạt (i) và (j)).

Khi này:

$$U(\vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Thông thường, thế năng tương tác của một cặp hạt $u_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv u(\rho)$ được cho bởi biểu thức:

$$u_{LJ}(\rho) = u_0 \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right], \quad (\text{III.62})$$

được gọi là *thế Lennard-Jones*, mà đường biểu diễn được vẽ trên hình III.1. Ta có thể kiểm tra được rằng khi $\rho < \rho_0$, thế tương tác tương ứng với lực đẩy, trong khi $\rho > \rho_0$, thế tương tác tương ứng với lực hút.

Hoặc một cách sơ lược hơn, thế năng tương tác của từng cặp hạt cho bởi mô hình khối cầu cứng (hình III.2):

$$u(\rho) = \begin{cases} \infty & , \rho < \rho_0 \\ -u_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^s & , \rho > \rho_0 \end{cases} \quad (\text{III.63})$$

với $s = 6$ là giá trị thường được chấp nhận.

H.III.1: Thế Lennard-Jones H.III.2: Thế của khối cầu cứng

Ta đặt giả thiết tiếp theo là mỗi phân tử chuyển động trong một thế năng hiệu dụng U_{eff} (giống nhau cho mỗi phân tử) do tất cả các phân tử khác sinh ra. Vậy, đối với hệ N hạt:

$$Z_u = \left(\int_V e^{-\beta U_{\text{eff}}} d\vec{q} \right)^N, \quad (\text{III.64})$$

trong đó, tích phân được lấy trên toàn bộ thể tích V của bình chứa.

Bởi vì trong một thể tích V_x nào đó, $U_{\text{eff}} \rightarrow \infty$ (do lực đẩy rất mạnh), và trong thể tích còn lại $V - V_x$, ta có thể xem như

$$U_{\text{eff}} = \bar{U}_{\text{eff}} = \text{const.}$$

Vậy:

$$Z_u = \left[(V - V_x) e^{-\beta \bar{U}_{\text{eff}}} \right]^N, \quad (\text{III.65})$$

Bởi vì có tất cả $\frac{1}{2} N(N-1) \approx \frac{N^2}{2}$ cặp hạt nên nếu gọi \bar{u} là thế năng tương tác trung bình của mỗi cặp hạt, thế năng của toàn hệ được tính:

$$N \bar{U}_{\text{eff}} = \frac{N^2}{2} \bar{u} \Rightarrow \bar{U}_{\text{eff}} = \frac{1}{2} N \bar{u}. \quad (\text{III.66})$$

Vì xác suất để mỗi hạt hiện diện trong khoảng giữa ρ và $\rho + d\rho$ là: $\frac{4\pi^2 \rho^2 d\rho}{V}$, nên:

$$\bar{u} = \int_{\rho_0}^{\rho} u(\rho) \frac{4\pi^2 \rho^2 d\rho}{V}.$$

Để có giá trị cụ thể của \bar{u} , ta giả sử mô hình khối cầu cứng có thể áp dụng được, tức là:

$$\bar{u} = -\frac{4\pi u_0}{V} \int_{\rho_0}^{\rho} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^s \rho^2 d\rho = -\frac{4\pi u_0}{V} \rho_0^s \int_{\rho_0}^{\rho} \rho^{s-2} d\rho.$$

Ta lại giả sử rằng $s > 3$: đường cong thế năng giảm đủ nhanh để tích phân trong biểu thức trên hội tụ:

$$\bar{u} = -\frac{4\pi u_0}{V} \rho_0^s \left[\frac{\rho^{3-s}}{3-s} \right]_{\rho_0}^{+\infty} = -\frac{4\pi u_0 \rho_0^s}{V} \frac{\rho_0^{3-s}}{3-s}$$

$$\bar{u} = -\frac{4\pi u_0}{V} \frac{\rho_0^3}{3-s}. \quad (\text{III.67})$$

$$\Rightarrow \bar{U}_{\text{eff}} = \frac{1}{2} N \frac{4\pi u_0}{V} \frac{\rho_0^3}{3-s}.$$

$$\bar{U}_{\text{eff}} = -a' \frac{N}{V}, \quad (\text{III.68})$$

với

$$a' = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \left(\frac{3}{3-s} \right) u_0, \quad (\text{III.69})$$

Mặt khác, thể tích loại trừ của hệ khí là NV_x cũng được tính bằng số cặp hạt $\frac{1}{2} N^2$ nhân với thể tích

loại trừ của mỗi hạt là $\frac{4}{3} \pi \rho_0^3$ nên:

$$NV_x = \frac{1}{2} N^2 \left(\frac{4}{3} \pi \rho_0^3 \right)$$

$$V_x = \left(\frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \right) \cdot N$$

$$V_x = b' \cdot N \quad (\text{III.70})$$

với

$$b' = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \rho_0^3 \right) \quad (\text{III.71})$$

Ta phối hợp các công thức (III.60) và (III.65) để có:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \left[(V - V_x) e^{-\beta \bar{U}_{\text{eff}}} \right]^N \quad (\text{III.72})$$

Từ đó, ta tính được áp suất trung bình của khối khí:

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} [N \ln(V - V_x) - N\beta \bar{U}_{\text{eff}}]$$

Với giá trị của \bar{U}_{eff} ở (III.68) và V_x ở (III.70), ta có:

$$\bar{p} = \frac{NkT}{V - V_x} - a' \frac{N^2}{V^2} = \frac{NkT}{V - b'V} - a' \frac{N^2}{V^2}$$

Cuối cùng ta có được phương trình trạng thái:

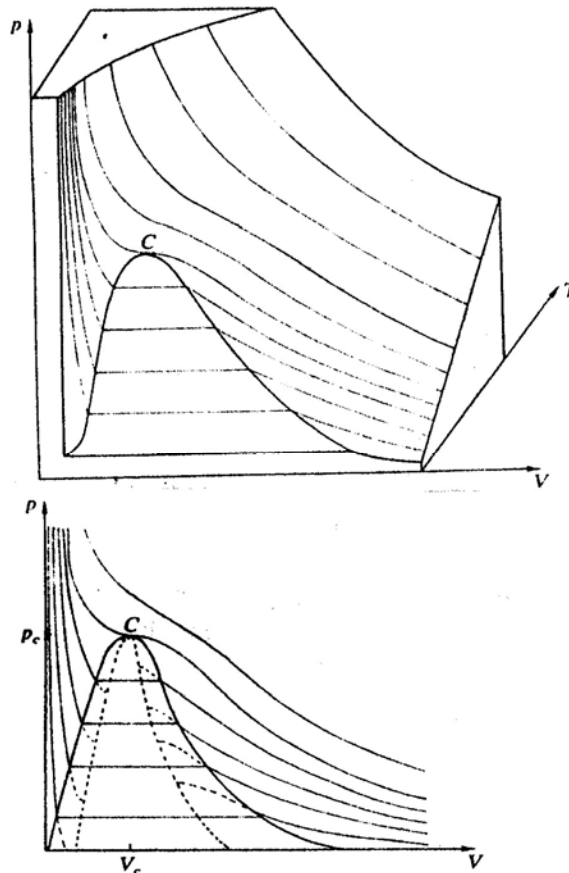
$$\left(\bar{p} + a' \frac{N^2}{V^2} \right) (V - b'V) = NkT \quad (\text{III.73})$$

được gọi là *phương trình van der Waals* cho khí thực. Nếu $a' = 0$, $b' = 0$, ta có phương trình trạng thái khí lý tưởng.

Ta có nhận xét là trong (III.60), thừa số thứ nhất ở vế trái cho thấy rằng áp suất của khí thực lớn hơn so với áp suất của khí lý tưởng, biểu thị lực tương tác hút ở tầm xa, và thừa số thứ hai biểu thị thể tích của hệ khí thực giảm tỷ lệ với số hạt N đối với thể tích của khí lý tưởng, vì các phân tử khí thực phải được xem như có kích thước.

Từ phương trình (III.73) trên, tương ứng với mỗi giá trị của nhiệt độ T , ta vẽ được đường biểu diễn sự biến thiên của áp suất p theo thể tích V , gọi là *đường đẳng nhiệt van der Waals*.

Ta thấy rằng khi nhiệt độ T lớn hơn một giá trị T_c (gọi là *nhiệt độ tới hạn* T_c), mỗi giá trị của p chỉ cho duy nhất một giá trị của V . Đường đẳng nhiệt với $T = T_c$ gọi là *đường đẳng nhiệt tới hạn*. Các giá trị V_c và p_c của thể tích và áp suất tương ứng với đường đẳng nhiệt này tại điểm tiếp tuyến nằm ngang được gọi là *thể tích* và *áp suất tới hạn*.



H.III.3

III.D Ứng dụng cho hệ lượng tử

III.D.1 Hệ dao động tử điều hòa lượng tử tuyến tính

Theo kết quả của cơ học lượng tử, các mức năng lượng của một dao động tử điều hòa tuyến tính có tần số góc ω cho bởi:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (\text{III.74})$$

với các trạng thái khả dĩ của dao động tử được đặc trưng bởi số lượng tử n có giá trị nguyên, dương hay bằng không: $n=0, 1, 2, \dots$

Hàm tổng thống kê của dao động tử được tính:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] = \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega n)$$

Nhưng ta có

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega n) = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots$$

là tổng vô hạn các số hạng của cấp số nhân có số hạng đầu là 1 và có công bội là $q = e^{-\beta\hbar\omega} < 1$. Tổng này hội tụ về: $\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$.

Vậy:

$$Z = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (\text{III.75})$$

Áp dụng công thức tính năng lượng trung bình (III.20):

$$\bar{E} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z),$$

ta có

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (\text{III.76})$$

Vậy, đối với hệ có N dao động tử, ta có năng lượng trung bình của hệ:

$$\bar{E}_N = N\bar{E} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

• Xét trường hợp giới hạn của nhiệt độ T đủ lớn để $kT \gg \hbar\omega$, tức là năng lượng đặc trưng rất lớn đối với hai mức năng lượng liên tiếp nhau của dao động tử. Vì khi này $\beta\hbar\omega \gg 1$ nên ta có thể dùng công thức khai triển Taylor cho hàm mũ $e^{\beta\hbar\omega}$:

$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$$
$$\Rightarrow \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \approx kT. \quad (\text{III.77a})$$

Ta tìm được kết quả của phép tính cổ điển. Quả thật vậy, vì $kT \gg \hbar\omega$, nên như ta đã thấy, các phép tính xấp xỉ cổ điển phải đem lại kết quả tương đối chính xác.

• Xét trường hợp nhiệt độ thấp: $kT \ll \hbar\omega \Leftrightarrow e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$. Khi này, phép tính gần đúng cho:

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}. \quad (\text{III.77b})$$

Khi T đủ nhỏ để ta có thể bỏ qua số hạng thứ nhì, năng lượng trung bình của dao động tử tiến đến mức cơ bản $\frac{\hbar\omega}{2}$.

III.D.2 Hệ Rotato lượng tử

a) Rotator cổ điển

Xét hai hạt M_1 và M_2 có khối lượng m_1 và m_2 , cách nhau một khoảng r_e . Khối tâm G của hệ được xác định trong toạ độ Descartes:

$$\vec{OG} = \frac{m_1 \vec{OM}_1 + m_2 \vec{OM}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}.$$

Nếu chọn gốc toạ độ O trùng với khối tâm G:

$$m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 = \vec{0} \Rightarrow m_1 r_1 = m_2 r_2 \Rightarrow \frac{r_1}{m_1} = \frac{r_2}{m_2} = \frac{r_e}{m_1 + m_2}.$$

Moment quán tính của hệ đối với O là:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

có thể tính như sau:

$$I = \mu r_e^2,$$

với $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, gọi là khối lượng rút gọn của hệ.

Moment động lượng của hệ đối với gốc O:

$$\vec{L} = \vec{r}_1 \wedge m_1 \vec{v}_1 + \vec{r}_2 \wedge m_2 \vec{v}_2.$$

Nếu không có lực ngoài nào tác dụng lên hệ, $\vec{L} = \text{const}$, hệ quay quanh trục Oz trong mặt phẳng vuông góc với \vec{L} với vận tốc góc ω không đổi. Ta có:

$$\begin{aligned} |\vec{L}| &= m_1 (r_1 \cdot v_1) + m_2 (r_2 \cdot v_2) = m_1 (r_1 \cdot r_1 \omega) + m_2 (r_2 \cdot r_2 \omega) \\ &= (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega \\ |\vec{L}| &= I \omega = \mu r_e^2 \omega. \end{aligned}$$

Khi này, cơ năng toàn phần của hệ là tổng động năng của hai hạt:

$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} I \omega^2.$$

Tức là hàm Hamilton liên kết với năng lượng được tính theo moment động lượng \vec{L} :

$$H = \frac{L^2}{2I} = \frac{L^2}{2\mu r_e^2}. \quad (\text{III.78})$$

(Ta thấy bài toán Rotator cổ điển rút về bài toán chuyển động quay của hạt ảo khối lượng μ , cách gốc O một khoảng r_e).

b) Rotator lượng tử

Để khảo sát lượng tử hệ Rotator, ta chuyển các đại lượng L và H thành các toán tử moment động lượng và toán tử Hamilton theo nguyên lí tương ứng:

$$L \rightarrow \hat{L}; \quad H \rightarrow \hat{H}.$$

Vậy, hệ thức (III.78) cho:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (\text{III.79})$$

với kết quả có được theo cơ học lượng tử:

$$\hat{L}^2 |\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle, \quad (\text{III.80})$$

trong đó vectơ ket $|\ell, m\rangle$ là vectơ liên kết với hàm điều hòa cầu $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, với ℓ nguyên dương hoặc nguyên âm, và m có thể nhận $2\ell+1$ giá trị

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell+1, \ell.$$

Như vậy:

$$\hat{H}|\ell, m\rangle = \frac{\hat{L}^2}{2I}|\ell, m\rangle = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I}|\ell, m\rangle = E_\ell |\ell, m\rangle,$$

với E_ℓ là giá trị của các mức năng lượng:

$$E_\ell = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I}, \quad (\text{III.81})$$

các mức này có bậc suy biến $2\ell+1$.

Hàm tổng thống kê của phân bố chính tắc được viết:

$$Z = \sum_{(\ell)} e^{-\beta E_\ell} = \sum_{(\ell)} (2\ell+1) e^{-\beta E_\ell} = \sum_{(\ell)} (2\ell+1) e^{-\beta \hbar^2 \ell(\ell+1)/2I} \quad (\text{III.82})$$

Trừ trường hợp của phân tử H_2 có moment quán tính quá nhỏ, đối với những phân tử lưỡng nguyên tử khác, khoảng cách giữa hai mức năng lượng quay liên tiếp tính từ (III.81) vào khoảng 10^{-4} eV. Do đó ở nhiệt độ T đủ lớn, ta có

$$\beta E_\ell = \frac{\beta \hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} \ll 1 \quad (\text{III.83})$$

Có nghĩa rằng hai số hạng liên tiếp của tổng (III.82) khác nhau rất ít, và có thể thay thế tổng gián đoạn (III.82) bằng tích phân:

$$Z = \int_0^{+\infty} (2\ell+1) e^{-\beta \hbar^2 \ell(\ell+1)/2I} d\ell.$$

Bằng cách đặt biến số mới $u = \ell(\ell+1)$, ta tính được:

$$Z = \frac{2I}{\hbar^2} kT \quad (\text{III.84})$$

Tuy nhiên, công thức (III.84) chỉ có giá trị đối với những phân tử có hai nguyên tử khác nhau. Còn khi hai nguyên tử giống nhau, ta phải chú ý đến tính không phân biệt được của các nguyên tử này. Tuy nhiên, một khi điều kiện (III.83) được thỏa, ta chỉ cần chia biểu thức Z của (III.84) cho 2, vì khi ta quay trục nối hai nguyên tử một góc 180° cũng như khi ta hoán vị hai nguyên tử, ta đã đếm hai lần khác nhau số trạng thái trong tổng (III.82), trong khi thực sự thì ta chỉ có một trạng thái duy nhất (hai nguyên tử đồng nhất). Vậy công thức tổng quát cho hàm tổng thống kê phải là:

$$Z = \frac{2I}{\hbar^2 \sigma} kT,$$

với $\begin{cases} \sigma = 1, & \text{nếu hai nguyên tử khác nhau} \\ \sigma = 2, & \text{nếu hai nguyên tử giống nhau} \end{cases}$

Năng lượng trung bình của mỗi hệ Rotator là

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) = \frac{1}{\beta} = kT \quad (\text{III.85})$$

Vậy đối với hệ N Rotator:

$$\bar{E}_N = N\bar{E} = NkT \quad (\text{III.86})$$

III.D.3 Nhiệt dung riêng của khí lý tưởng lưỡng nguyên tử

Năng lượng E của khí lý tưởng lưỡng nguyên tử gồm năng lượng E_{tr} của chuyển động tịnh tiến của khối tâm, năng lượng E_{rot} của chuyển động quay quanh hai trục vuông góc với trục nối hai nguyên tử, năng lượng E_{vib} của dao động điều hoà. Về phần đóng góp của lớp vỏ electron quanh hạt nhân, ta có thể nhớ lại rằng các giá trị của năng lượng kích thích lớp vỏ này có độ lớn vài eV, tức là tương ứng với nhiệt độ vài chục ngàn độ Kelvin:

$$1 \text{ eV} \leftrightarrow T \cong 12.000\text{K}.$$

Vậy, chỉ với nhiệt độ rất cao các lớp vỏ electron quanh hạt nhân mới có ảnh hưởng đến việc tính nhiệt dung của chất khí.

Tuy nhiên, cũng cần biết rằng có những biệt lệ cho nhận xét trên, nhất là trường hợp ta phải tính đến cấu trúc tinh tế của mức năng lượng cơ bản: do liên kết giữa momen động lượng quỹ đạo L và spin S , mức năng lượng này tách ra thành từng mức dưới mà khoảng cách giữa hai mức chỉ bằng vài phần trăm eV, tức là tương ứng với nhiệt độ đặc trưng khoảng vài trăm độ. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, ta có thể xem như mức năng lượng cơ bản là suy biến bậc $(2L+1)(2S+1)$ và không cần tính đến ảnh hưởng của lớp vỏ electron nữa (ta nói rằng các bậc tự do electron bị “đóng băng”).

Tóm lại, ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiều đối với vài chục ngàn độ Kelvin, ta chỉ cần xét đến ảnh hưởng của chuyển động tịnh tiến, chuyển động dao động, và chuyển động quay:

$$E = E_{tr} + E_{vib} + E_{rot}$$

$$\text{Đối với một mol phân tử khí, ta có: } E_{tr} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

(Với $R = N_A k$ là hằng số chất khí)

nên nhiệt dung riêng tương ứng với chuyển động tịnh tiến là

$$C_{tr} = \frac{\partial C_{tr}}{\partial T} = \frac{3}{2} R .$$

Đối với chuyển động dao động và chuyển động quay, ta đưa vào các khái niệm nhiệt độ đặc trưng của dao động T_{vib} và quay T_{rot} : ở các nhiệt độ rất nhỏ so với T_{vib} (hay so với T_{rot}), các bậc tự do của dao động (hay quay) sẽ “đóng băng” và không ảnh hưởng đến giá trị của nhiệt dung.

Nên biết rằng ta luôn có $T_{rot} < T_{vib}$, tức là các chuyển động quay dễ bị kích thích hơn là chuyển động dao động. Đồng thời, T_{vib} càng lớn nếu lực tương tác liên nguyên tử càng lớn và các nguyên tử càng nhẹ (thay đổi từ vài trăm đến vài ngàn độ Kelvin). Trong khi đó, nhiệt độ đặc trưng của chuyển động quay thường nhỏ (vài độ Kelvin), trừ trường hợp phân tử H_2 , do có momen quán tính rất nhỏ, có nhiệt độ này vào khoảng 85K. Như vậy, ở nhiệt độ T thông thường: $T \gg T_{rot}$ và các bậc tự do quay có đóng góp vào giá trị của nhiệt dung. Ta có bảng sau cho ta các nhiệt độ đặc trưng T_{vib} và T_{rot} :

Phân tử	T_{vib} (K)	T_{rot} (K)
H_2	6215	85,3
Cl_2	808	0,35
Br_2	463	0,12
O_2	2256	2,1
N_2	3374	2,9
CO	3103	2,8
HCl	4227	15,0
HBr	3787	12,0

Vậy, đối với chuyển động dao động, khi $T \ll T_{vib}$; kết quả (III.77b) cho đối với một mol khí:

$$E_{os} = N_A \frac{\hbar\omega}{2} = \text{const}$$

$$\Rightarrow C_V = 0$$

và khi $T \gg T_{vib}$, kết quả (III.77a) cho:

$$E_{vib} \cong N_A kT$$

$$\Rightarrow C_V = R.$$

Và đối với hệ gồm N_A rotator, ta có, theo (III.86):

$$\bar{E} = N_A kT = RT$$

và nhiệt dung riêng đẳng tích được tính:

$$C_V = R.$$

Vậy, tại nhiệt độ T mà các bậc tự do dao động và quay đều có đóng góp vào nhiệt dung, ta có, trong khi kể cả chuyển động tịnh tiến:

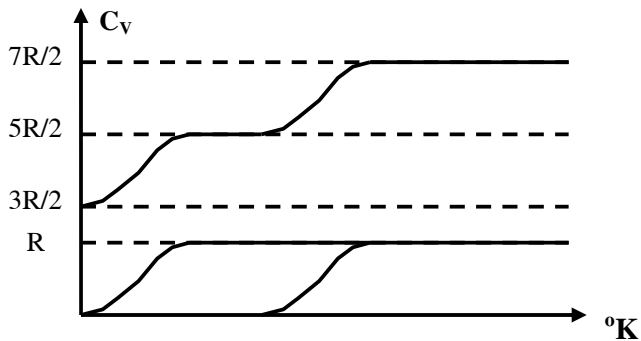
$$C_V = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R.$$

Và ở nhiệt độ $T \ll T_{vib}$, ta có:

$$C_V = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R.$$

Đặc biệt, đối với phân tử H_2 , khi $T \ll 85K$:

$$C_V = \frac{3}{2}R.$$



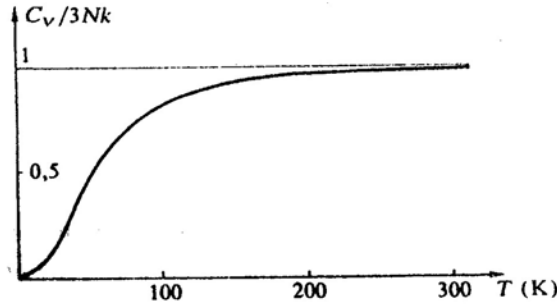
H.III.4

III.D.4 Nhiệt dung của vật rắn. Phonon

Vật rắn tinh thể được cấu tạo bởi các nguyên tử hay ion dao động không ngừng, với các vị trí cân bằng cách đều nhau. Trong phần này của chương, ta sẽ xét một ứng dụng quan trọng của phân bố chính tắc trong việc tính nhiệt dung riêng của vật rắn.

a) Kết quả thực nghiệm

Thực nghiệm cho thấy rằng nhiệt dung riêng C_V của vật rắn biến thiên theo nhiệt độ T như hình vẽ: Ở nhiệt độ cao khoảng trên vài trăm độ K, C_V độc lập với T và có giá trị bằng $3Nk$ (định luật Dulong và Petit); ở nhiệt độ thấp dưới vài chục độ K, C_V biến thiên tỷ lệ với T^3 .



H.III.5

b) Giải thích cổ điển

Cơ học thống kê cổ điển giải thích rất đơn giản định luật Dulong và Petit: ta áp dụng định lý phân bố đều cho N hạt dao động điều hòa ba chiều. Ta đã thấy rằng mỗi dao động tử điều hòa một chiều có năng lượng trung bình là kT , tức là đối với mỗi dao động tử điều hòa ba chiều, năng lượng này bằng $3kT$, và vì hệ gồm N dao động tử như vậy nên năng lượng trung bình bằng $3kT$, cho ta kết quả

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk. \quad (\text{III.88})$$

Tuy nhiên, lý thuyết cổ điển trên không thể cho câu trả lời đối với nhiệt độ cao hay nhiệt độ thấp phù hợp với kết quả thực nghiệm mà ta đã thấy ở trên.

c) Mô hình Einstein

Ngay từ năm 1907, khi mà các ý tưởng về vật lý lượng tử chỉ mới bắt đầu phát triển, Einstein đã đề nghị một phương pháp có thể giải thích sự giảm của nhiệt dung riêng vật rắn ở vùng nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, mô hình này vẫn giả sử rằng các hạt (nguyên tử hay ion) của tinh thể dao động độc lập với nhau, tức là mỗi hạt chuyển động dưới ảnh hưởng của thế trung bình (phương pháp gần đúng trường trung bình).

Ở phép tính gần đúng đầu tiên, mỗi hạt của vật rắn chịu tác dụng của $N-1$ hạt còn lại dưới dạng của một thế trung bình $u_m(\vec{r})$ phụ thuộc vị trí \vec{r} của hạt này:

$$u_m(\vec{r}) = -u_0 + \frac{1}{2}kr^2, \quad (\text{III.89})$$

với u_0 là năng lượng liên kết đối với mỗi hạt trong tinh thể.

Như vậy, mỗi hạt này được xem như một dao động tử điều hòa ba chiều độc lập, có cùng tần số góc

$$\omega_E = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (\text{III.90})$$

với m là khối lượng của một hạt.

Hệ N hạt của vật rắn được xem như hệ hạt đồng nhất nhưng phân biệt được vì các hạt này chiếm những vị trí khác nhau trong mạng tinh thể, có hàm tổng thống kê

$$Z = \mathbf{z}^N$$

với \mathbf{z} là hàm tổng thống kê của mỗi hạt, được tính theo công thức

$$\mathbf{z} = \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp(-\beta \epsilon) \quad (\text{III.91a})$$

$$= \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp\left[\beta \left[u_0 - (u_x + u_y + u_z + \frac{3}{2}) \hbar \omega_E \right] \right] \quad (\text{III.91b})$$

Từ đó, ta tính được:

$$\mathbf{z} = e^{\beta u_0} \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega_E / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} \right)^3 \quad (\text{III.92a})$$

$$= e^{\beta u_0} \left(\frac{1}{2 \text{sh} \beta \hbar \omega_E / 2} \right)^3, \quad (\text{III.92b})$$

trong đó, sh là hàm sin hyperbol.

Và như vậy, hàm tổng thống kê của hệ được tính

$$Z = e^{N \beta u_0} \left(\frac{1}{2 \text{sh} \beta \hbar \omega_E / 2} \right)^3. \quad (\text{III.93})$$

Từ các công thức tính năng lượng trung bình

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathbf{z} \quad (\text{III.94})$$

và nhiệt dung đẳng tích

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}, \quad (\text{III.95})$$

ta có được:

$$C_V = 3Nk (\beta \hbar \omega_E)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2}. \quad (\text{III.96})$$

Nếu ta định nghĩa *nhiệt độ Einstein* T_E bởi

$$kT_E = \hbar \omega_E, \quad (\text{III.97})$$

ta có

$$C_V = 3Nk \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2 T_E / 2T}. \quad (\text{III.98})$$

Ở nhiệt độ đủ cao, ta suy ra được rằng

$$C_V = 3Nk, \quad T \gg T_E, \quad (\text{III.99})$$

kết quả hoàn toàn phù hợp với định luật thực nghiệm Dulong và Petit.

Tuy nhiên, ở nhiệt độ $T \ll T_E$, ta lại có

$$C_V = 3Nk(T_E / T)^2 e^{-T_E / T} \quad (\text{III.100})$$

Tức là C_V giảm theo dạng hàm mũ, trong khi như ta đã thấy ở trên, thực nghiệm lại cho ta kết quả là C_V giảm theo T^3 .

d) Phương thức dao động chuẩn (normal modes). Mô hình tinh thể một chiều

Để đơn giản bài toán, đầu tiên ta xét mô hình gồm N hạt đồng nhất, có khối lượng m , sắp xếp đều theo một chuỗi tròn chiều dài L , sao cho hạt thứ $N+1$ trùng với hạt thứ nhất (để bỏ qua tác dụng của biên). Lực hồi phục tác dụng lên hạt thứ q là:

$$F_q = -K(x_q - x_{q+1}) - K(x_q - x_{q-1}), \quad (\text{III.101})$$

trong đó, K là hệ số hồi phục.

Thế năng của hệ được tính

$$U = -U_0 + \frac{1}{2} K \sum_{q=1}^N (x_q - x_{q+1})^2, \quad (\text{III.102})$$

vì

$$F_q = -\frac{\partial}{\partial x_q} U. \quad (\text{III.103})$$

Các phương trình chuyển động cổ điển khi này được viết

$$\frac{d^2 x_q}{dt^2} = -\omega_0^2 (2x_q - x_{q+1} - x_{q-1}), \quad (\text{III.104})$$

với $\omega_0 = \sqrt{K/m}$.

Như vậy, ta có hệ thống N phương trình liên kết cho N biến x_q . Ta xét nghiệm của hệ phương trình trên dưới dạng tổ hợp sóng tới:

$$x_q(t) = ae^{i(kq\ell - \omega t)} \quad (\text{III.105})$$

từ nhận xét rằng $q\ell$ xác định vị trí cân bằng của hạt q . k là vectơ sóng, liên hệ với ω qua hệ thức tán sắc:

$$\omega(k) = 2\omega_0 |\sin(k\ell/2)|. \quad (\text{III.106})$$

Điều kiện biên tuần hoàn:

$$x_{N+1} = x_1$$

cho ta

$$k = n \frac{2\pi}{N\ell} = n \frac{2\pi}{L}, \quad (\text{III.107})$$

với n là số nguyên, dương, âm hoặc bằng không: $n \in \mathbf{Z}$.

Đồng thời vì các vectơ sóng k và k' với

$$k' = k + p \frac{2\pi}{\ell}, \quad p \in \mathbf{Z}, \quad (\text{III.108})$$

cho ta cùng giá trị của ω và cùng giá trị của $x_q(t)$ nên ta có thể giới hạn:

$$-\frac{\pi}{2} \leq k \leq \frac{\pi}{\ell} \quad (\text{vùng Brillouin thứ nhất}). \quad (\text{III.109})$$

Và như vậy:

$$-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}. \quad (\text{III.110})$$

Ta nhận xét rằng quanh giá trị $k = 0$, hệ thức tán sắc (III.106) có thể viết

$$\omega \equiv c|k|, \quad (\text{III.111a})$$

với

$$c = \omega_0 \ell \quad (\text{III.111b})$$

là vận tốc truyền âm trong tinh thể.

Điều quan trọng ở đây là ta thấy hệ các phương trình liên kết (III.104) có thể biến đổi thành hệ các phương trình của các dao động tử điều hòa độc lập nhau, gọi là các *phương thức chuẩn* (hay *phương thức riêng*) bằng cách đặt

$$\xi(\mathbf{k}, t) = \sum_{q=1}^N e^{ikq\ell} x_q(t). \quad (\text{III.112})$$

Thật vậy, với nghiệm viết dưới dạng trên, ta sẽ có:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \xi(\mathbf{k}, t) = -[\omega(\mathbf{k})]^2 \xi(\mathbf{k}, t), \quad (\text{III.113})$$

với $\omega(\mathbf{k})$ được tính theo (III.106). Tức là bây giờ ta có N phương trình vi phân của dao động điều hòa độc lập.

e) Phương thức dao động chuẩn. Mô hình tinh thể ba chiều

Ta có thể tổng quát hóa phần trên cho tinh thể ba chiều: vị trí mỗi hạt trong tinh thể bây giờ xác định bởi vectơ \vec{r}_i ($i = 1, 2, \dots, N$), và mỗi thành phần của tọa độ Descartes được kí hiệu $r_{i\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$). Thế năng của hệ bây giờ được viết

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} K_{i\alpha j\beta} r_{i\alpha} r_{j\beta} \quad (\text{III.114})$$

với U_0 là năng lượng liên kết toàn phần của hệ, và thế năng U thỏa các phương trình

$$\frac{\partial U}{\partial r_{i\alpha}}(\vec{0}, \vec{0}, \dots, \vec{0}) = 0 \quad (\text{III.115a})$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}}(\vec{0}, \vec{0}, \dots, \vec{0}) = K_{i\alpha j\beta}. \quad (\text{III.115b})$$

Cũng như hệ N dao động tử tuyến tính, ta có thể chứng minh được rằng luôn tồn tại các biến chuẩn $\rho_{i\alpha}$ (là tổ hợp tuyến tính của các thành phần $r_{i\alpha}$), sao cho thế năng U của hệ có thể được viết

$$U = -U_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} \tilde{K}_{i\alpha} \rho_{i\alpha}^2. \quad (\text{III.116})$$

Tức là ta sẽ có hệ thống 3N dao động tử điều hòa tuyến tính độc lập nhau; đó là các phương thức chuẩn của tinh thể, tương ứng với các dao động tập thể của vật rắn. Một khi ta xét đến điều kiện biên tuần hoàn, mỗi phương thức chuẩn sẽ tương ứng với một vectơ sóng \vec{k} có dạng

$$\vec{k} = \frac{p_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{p_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{p_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad (\text{III.117})$$

với $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ là các vectơ cơ sở của mạng đảo (reciprocal lattice) của tinh thể; N_1, N_2, N_3 là các số rất lớn; $p_1, p_2, p_3 \in \mathbf{Z}$.

Cần chú ý rằng trong tinh thể ba chiều, tương ứng với mỗi vectơ sóng \vec{k} sẽ có ba phương thức chuẩn khác nhau, do sự phân cực của dao động (tức là do sự chuyển dời mỗi hạt khi sóng truyền qua). Do đó, ta phải thêm chỉ số λ ($\lambda = 1, 2, 3$) để kí hiệu sự phân cực này:

$$\omega = \omega_{\lambda}(\vec{k}). \quad (\text{III.118})$$

Khi độ lớn của \vec{k} đủ nhỏ:

$$|\vec{k}| \ll \pi / \ell , \quad (\text{III.119})$$

ta có thể xem như tinh thể là môi trường liên tục. Sóng dao động khi này là sóng âm, thỏa phương trình truyền sóng

$$\Delta n - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = 0 , \quad (\text{III.120})$$

với $n(\vec{r}, t)$ là mật độ hạt, c là vận tốc truyền âm trong tinh thể.

Phương trình (III.120) có nghiệm viết dưới dạng

$$n(\vec{r}, t) = n_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} , \quad (\text{III.121})$$

với ω và \vec{k} thỏa hệ thức:

$$\omega = c|\vec{k}|$$

Nhưng trong thực tế, các sóng âm có thể là sóng ngang có vận tốc c_t và sóng dọc có vận tốc c_ℓ nên ta phải có:

$$\omega_t(\vec{k}) = c_t |\vec{k}| , \quad (\text{III.122a})$$

$$\omega_\ell(\vec{k}) = c_\ell |\vec{k}| . \quad (\text{III.122b})$$

• *Lượng tử hóa các phương thức chuẩn*

Như vậy, mỗi phương thức chuẩn được đặc trưng bởi một vectơ sóng \vec{k} và một trạng thái phân cực (λ). Do đó, trạng thái vi mô lượng tử cũng được đặc trưng bởi 3N số nguyên dương hoặc bằng không $n_{k\lambda}$, có năng lượng

$$E = -U_0 + \sum_{k,\lambda} (n_{k\lambda} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\lambda(\vec{k}) . \quad (\text{III.123})$$

Hàm tổng thống kê của hệ được tính:

$$Z = e^{\beta U_0} \prod_{k,\lambda} z_{k\lambda} , \quad (\text{III.124})$$

với

$$z_{k\lambda} = \sum_{n_{k\lambda}} \exp[-\beta(n_{k\lambda} + \frac{1}{2})\hbar\omega_\lambda(\vec{k})] \quad (\text{III.125})$$

là hàm tổng thống kê của phương thức chuẩn $\{\vec{k}, \lambda\}$. Ta dễ dàng tìm được:

$$z_{k\lambda} = \frac{1}{2\text{sh}[\beta\hbar\omega_\lambda(\vec{k})/2]} . \quad (\text{III.126})$$

Từ biểu thức của năng lượng trung bình:

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -U_0 + \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}) + \sum_{k,\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}) \cdot \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega_\lambda(\vec{k})] - 1} \quad (\text{III.127})$$

ta tính được nhiệt dung đẳng tích

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = k \sum_{k,\lambda} [\beta\hbar\omega_\lambda(\vec{k})]^2 \frac{\exp[\beta\hbar\omega_\lambda(\vec{k})]}{[\exp\beta\hbar\omega_\lambda(\vec{k}) - 1]^2} \quad (\text{III.128})$$

Vì các vectơ \vec{k} rất gần nhau, ta thay tổng rời rạc trên \vec{k} bằng tích phân:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k , \quad (\text{III.129})$$

trong đó, V là thể tích của vật rắn.

Nếu gọi $\rho(\omega)d\omega$ là số những phương thức chuẩn có tần số ở trong khoảng ω và $\omega + d\omega$, từ hệ thức (III.127), ta tính được:

$$\bar{E} = -U_0 + \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}) + \int_0^{\omega_M} \rho(\omega)d\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad \text{(III.130)}$$

Cận trên ω_M của tích phân ở hệ thức (III.130) được xác định bởi:

$$\int_0^{\omega_M} \rho(\omega)d\omega = 3N \quad \text{(III.131)}$$

• *Mô hình Debye*

Phép tính gần đúng Debye giả sử rằng hệ thức tán sắc là tuyến tính cho tất cả các phương thức chuẩn có dạng như (III.122a và b):

$$\omega_\lambda = c_\lambda |\vec{k}| \quad \text{(III.132)}$$

Từ nhận xét rằng

$$\rho_\lambda(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk,$$

ta có công thức tính mật độ phương thức chuẩn

$$\rho_\lambda(\omega) = \frac{4\pi V}{(2\pi c_\lambda)^3} \omega^2 \quad \text{(III.133)}$$

Vì tồn tại hai phân cực ngang (hai phương độc lập trong mặt phẳng vuông góc với \vec{k}) và một phân cực dọc nên mật độ toàn phần được tính

$$\rho(\omega) = 2\rho_t(\omega) + \rho_\ell(\omega),$$

tức là

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2, \quad \text{(III.134)}$$

trong đó, c được tính bởi

$$\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_\ell^3} \quad \text{(III.135)}$$

Như vậy, ta có thể tính được *tần số Debye* ω_D từ điều kiện (III.131):

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = 3N$$

$$\Rightarrow \omega_D = c \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{(III.136)}$$

Ta có thể định nghĩa *nhiệt độ Debye* T_D như sau:

$$kT_D = \hbar\omega_D.$$

Như vậy, theo mô hình Debye, năng lượng trung bình của tinh thể được tính bởi

$$\bar{E} = -E_0 + \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad \text{(III.137)}$$

với E_0 là hằng số đối với nhiệt độ T :

$$E_0 = U_0 - \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}).$$

Trong biểu thức (III.137), nếu ta thực hiện phép biến đổi trong hàm dưới dấu tích phân: $x = \beta\hbar\omega$:

$$\bar{E} = -E_0 + 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (\text{III.138})$$

Tương tự, ta cũng có hệ thức tính nhiệt dung:

$$C_V \cong 9Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{e^x - 1} dx. \quad (\text{III.139})$$

• Ở nhiệt độ đủ thấp: $T \ll T_D$, ta có thể thay thế cận trên của tích phân trong hệ thức (III.138) bằng ∞ , và tích phân này có giá trị:

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Do đó:

$$\bar{E} = -E_0 + \frac{3}{5} \pi^4 NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad T \ll T_D, \quad (\text{III.140})$$

và

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad T \ll T_D. \quad (\text{III.141})$$

Ta thấy C_V biến thiên theo T^3 ở nhiệt độ thấp, hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm.

• Ở nhiệt độ đủ cao: $T_D/T \ll 1$, ta có thể khai triển hàm e^x quanh điểm $x = 0$ để có kết quả:

$$C_V = 3Nk,$$

phù hợp với định luật Dulong và Petit.

f) *Khái niệm chuẩn hạt: phonon*

Ta có thể giải thích rằng trong một tinh thể, khi các phương thức chuẩn của dao động được lượng tử hóa thì xem như các kích thích tập thể làm xuất hiện các *chuẩn hạt*. Vì các chuẩn hạt này tương ứng với sự truyền âm trong tinh thể nên được gọi là phonon- từ Hy Lạp “phone” nghĩa là âm thanh. Như vậy, theo mô hình ở trên thì tinh thể xem như chứa một khí lý tưởng các phonon. Mỗi phương thức chuẩn có vectơ sóng \vec{k} và có trạng thái phân cực (λ) tương ứng với một trạng thái riêng lẻ khả dĩ của các phonon. Mỗi phonon ở trạng thái này có động lượng $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ và có trạng thái spin đặc trưng bởi (λ), có năng lượng $\varepsilon_\lambda(\vec{p}) = \hbar\omega_\lambda(\vec{k})$.

Đồng thời, hệ thức tính năng lượng trung bình (III.130) có thể được giải thích bằng ngôn ngữ phonon: mỗi trạng thái riêng lẻ có số chiếm đóng trung bình được tính bởi:

$$\bar{n}(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}. \quad (\text{III.142})$$

Như ta sẽ thấy, trong chương VIII, đó là phân bố thống kê Bose-Einstein, sử dụng cho các hạt có spin nguyên, cũng như các photon, là lượng tử của bức xạ điện từ.

Tuy nhiên, cần chú ý rằng phonon không phải là hạt thật, vì chỉ tồn tại với điều kiện là tinh thể cung cấp một chỗ dựa vật chất mà thôi.

BÀI TẬP

BTIII.1 Hãy chứng minh hệ thức toán tử: $\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T}$.

BTIII.2 Chứng minh rằng năng lượng tự do F là đại lượng cộng tính.

BTIII.3 Chứng minh hệ thức Helmholtz: $\bar{E} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$

BTIII.4 Từ công thức định nghĩa của entropi thống kê, hãy chứng minh: $F = \bar{E} - TS$.

BTIII.5 Chứng minh công thức của entropi chính tắc: $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$.

BTIII.6 Chứng minh rằng ở trạng thái chính tắc, một khối khí lý tưởng nằm trong trường trọng lực đều \bar{g} sẽ có hàm phân bố cho mật độ phân tử theo độ cao z được tính bởi: $n(z) = n_0 \exp(-\beta mgz)$; và từ đó suy ra áp suất: $p(z) = p_0 \exp(-\beta mgz)$ (công thức phong vũ biểu).

BTIII.7 Từ phương trình van der Waals đối với một mol chất, hãy chứng minh các đẳng thức sau cho đường đẳng nhiệt tới hạn:

$$T_c = \frac{8a'}{27b'k} \quad ; \quad V_c = 3Nb' \quad ; \quad p_c = \frac{a'}{27b'^2}$$

BTIII.8 Hãy dùng định lý phân bố đều để tìm lại kết quả của năng lượng trung bình của mỗi phân tử lưỡng nguyên tử có giá trị bằng kT.

BTIII.9 Hãy chứng minh rằng theo lý thuyết Debye về nhiệt dung vật rắn, ta có công thức tính năng lượng của vật rắn có N nguyên tử (hay ion):

$$E = E_0 + 3NkT.D\left(\frac{T_c}{T}\right) \quad , \quad \text{với} \quad E_0 = \frac{3}{4} N\hbar\omega_{\max}^4$$

BTIII.10 Bằng cách thay thế $x_g(t) = ae^{i(kq\ell - \omega t)}$ vào phương trình chuyển động (III.104), hãy tìm lại hệ thức tán sắc (III.106):

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin(k\ell / 2) \right|$$

BTIII.11 Hãy tìm lại phương trình dao động điều hòa ứng với mỗi phương thức chuẩn (III.113):

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \xi(k, t) = -[\omega(k)]^2 \xi(k, t)$$

VẤN ĐỀ III.A

Khảo sát thống kê tính thuận từ

Xét một hệ vĩ mô \mathcal{S} cân bằng với một hệ điều nhiệt có nhiệt độ T và đặt trong từ trường có cảm ứng từ \vec{B}_0 . Năng lượng E_ℓ của các trạng thái vi mô M là hàm theo B_0 : $E_\ell = E_\ell(B_0)$, và hệ sẽ có moment từ, là “lực suy rộng” liên kết với B_0 :

$$\mathbf{M}_\ell = -\frac{\partial E_\ell}{\partial B_0}.$$

Ta định nghĩa *độ từ hóa*: $M = \frac{1}{V} \overline{\mathbf{M}}_\ell$

với V là thể tích của \mathcal{S} và $\overline{\mathbf{M}}_\ell$ là giá trị trung bình của momen từ \mathbf{M}_ℓ , và *độ cảm ứng từ*:

$$\chi = \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B_0}.$$

Trong vấn đề này, ta sẽ chỉ xét hiệu ứng *thuận từ* của hệ \mathcal{S} .

Gọi \vec{J} là momen động lượng toàn phần của mỗi nguyên tử (hay ion) ở nút mạng tinh thể (\vec{J} là tổng của moment động lượng quỹ đạo và spin của các electron trong nguyên tử), ta biết rằng liên kết với \vec{J} là momen từ $\vec{\mu}$ được tính:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J},$$

trong đó, g là thừa số Landé ($\cong 1$) và μ_B là magneton Bohr ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$).

Hàm Hamilton của hệ là

$$H = \sum_{i=1}^N -\mu_i \vec{B}_0 = g\mu_B J_z B_0 \quad (J_z \text{ là hình chiếu của } \vec{J} \text{ trên } \vec{Oz}),$$
 nếu hệ gồm N hạt. Biết rằng hệ hạt

được xem như là đồng nhất, phân biệt được.

$$A/\text{Trường hợp } J_z = (\pm \frac{1}{2})$$

$$\text{Đầu tiên, ta xét trường hợp } J_z = \frac{1}{2}.$$

1) Viết biểu thức tính hàm tổng thống kê \mathbf{Z} của mỗi hạt. Suy ra biểu thức của hàm tổng thống kê \mathbf{Z} của cả hệ.

2) Viết các công thức tính độ từ hóa M và độ cảm ứng từ χ theo năng lượng tự do F .

3) Vẽ đường biểu diễn sự biến thiên của M theo $x = \beta\mu_B B_0$.

4) Chứng minh rằng ở giới hạn nhiệt độ không hay từ trường B_0 rất lớn, entropi của hệ có giá trị bằng không (hệ hoàn toàn có trật tự) và ở giới hạn nhiệt độ rất lớn hay từ trường B_0 bằng không, entropi của hệ có giá trị cực đại bằng $Nk \ln 2$ (hệ hoàn toàn hỗn loạn).

Từ nhận xét rằng entropi của hệ chỉ phụ thuộc tỉ số B_0/T , hãy suy ra rằng ta có thể hạ nhiệt độ của hệ rất thấp (từ 1K đến 10^{-3} K) bằng phương pháp *khử từ chuẩn tinh*.

B/ Trường hợp tổng quát: J có giá trị bất kỳ

1) Chứng minh rằng khi J có giá trị bất kỳ, năng lượng tự do của hệ được tính bởi:

$$F = -NkT \ln \frac{\text{sh} \left[gx \left(J + \frac{1}{2} \right) \right]}{\text{sh} \frac{gx}{2}},$$

với $x = \beta\mu_B B_0$, và sh là hàm sin hyperbol.

2) Chứng minh rằng nếu $x \ll 1$ (nhiệt độ đủ lớn), độ cảm ứng từ χ sẽ tỉ lệ nghịch với nhiệt độ (*định luật Curie*)

$$\chi = \frac{C}{T},$$

với C là *hằng số Curie*. Xác định biểu thức của hằng số này.

Chương IV

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC THỐNG KÊ

IV.A Các đại lượng nhiệt động lực

IV.B Cơ sở của nhiệt động lực học

IV.C Khảo sát nhiệt động lực học của hệ khí lý tưởng

IV.A Các đại lượng nhiệt động lực

IV.A1 Công và nhiệt lượng

Ta xét một hệ có tham số ngoại là thể tích, thể tích này biến thiên từ giá trị V đến giá trị $V+dV$. Nếu quá trình biến đổi của hệ là chuẩn tĩnh để áp suất của hệ có giá trị xác định là p thì công vĩ mô nguyên tố mà hệ thực hiện được là

$$\delta W = p dV. \quad (IV.1)$$

Nếu thể tích lúc đầu và lúc sau của hệ sau quá trình lần lượt là V_i và V_f thì công thực hiện bởi hệ sau quá trình biến đổi được tính bởi

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \delta W = \int_{V_i}^{V_f} p dV. \quad (IV.2)$$

Một cách tổng quát thì W_{if} phụ thuộc vào quá trình biến đổi (tức là δW không phải là một vi phân chính xác), trong khi nếu gọi E là năng lượng của hệ thì E là một hàm của trạng thái vĩ mô, tức là giá trị

$$\int_i^f dE \quad (IV.3)$$

không phụ thuộc quá trình mà chỉ phụ thuộc trạng thái đầu i và trạng thái cuối f của hệ (dE là một vi phân chính xác).

Bây giờ ta xét hai hệ vĩ mô tương tác với nhau, khi năng lượng của một hệ thay đổi thì sự thay đổi này không phải chỉ do tham số ngoại biến thiên mà thôi. Do đó, ta có thể phân biệt độ biến thiên của năng lượng làm hai phần: phần thứ nhất là do tham số ngoại biến thiên, đó là công mà hệ nhận được là $-W$, và phần thứ nhì là năng lượng mà hệ nhận nếu tham số ngoại không đổi là *nhiệt lượng* Q .

Vậy độ biến thiên năng lượng ΔE của hệ có thể được viết

$$\Delta E = -W + Q \quad (IV.4)$$

hay:

$$Q = \Delta E + W, \quad (IV.5)$$

là độ biến thiên năng lượng không do tham số ngoại.

Từ công thức trên, ta có thể nhận xét rằng δQ không phải là một vi phân chính xác.

IV.A.2 Khái niệm nhiệt độ

Từ định nghĩa của nhiệt độ:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E},$$

với $S = k \ln \Omega$ là entropi và Ω là số trạng thái vĩ mô khả dĩ của hệ, ta có:

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}.$$

Nhưng vì Ω là hàm tăng rất nhanh theo năng lượng: $\Omega \propto E^f$, với f là số bậc tự do của hệ (thường là rất lớn vì hệ vật lý ta xét là hệ vĩ mô) nên ta suy ra rằng:

$$\beta > 0 \Rightarrow T > 0, \quad (\text{IV.6})$$

tức là nhiệt độ luôn dương.

(Tuy nhiên, nếu ta chỉ chú ý đến bậc tự do spin mà không để ý đến chuyển động tịnh tiến thì ta sẽ có khái niệm nhiệt độ âm- Xem vấn đề II.A)

Xét hai hệ $\mathcal{S}(E)$ và $\mathcal{S}'(E')$ có nhiệt độ ban đầu đặc trưng bởi β_i và $\beta'_i \neq \beta_i$. Để hai hệ này tương tác nhiệt với nhau. Gọi năng lượng lúc đầu và lúc sau của hệ \mathcal{S} và \mathcal{S}' là E_i, E_f và E'_i, E'_f . Xác suất để hệ \mathcal{S} có năng lượng trong khoảng E và $E + dE$ được tính:

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E')$$

$$\Rightarrow \ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E').$$

Vì xác suất $P(E)$ phải tăng trong suốt quá trình nên:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} (E_f - E_i) + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \geq 0$$

Vậy, từ định nghĩa của nhiệt lượng:

$$Q = E_f - E_i; \quad Q' = E'_f - E'_i,$$

ta có

$$\beta_i Q + \beta'_i Q' \geq 0,$$

và từ $Q + Q' = 0$, ta có kết quả

$$(\beta_i - \beta'_i)Q \geq 0. \quad (\text{IV.7})$$

Từ hệ thức trên, ta suy ra kết quả quan trọng là nếu hệ \mathcal{S} nhận nhiệt, tức là $Q > 0$ (vì $Q = E_f - E_i$) nên khi hệ nhận nhiệt: $E_f > E_i$), ta phải có

$$\beta_i > \beta'_i \Rightarrow T_i > T'_i \quad (\text{IV.8})$$

tức là nhiệt lượng được truyền từ \mathcal{S}' sang \mathcal{S} khi nhiệt độ của \mathcal{S}' lớn hơn nhiệt độ của hệ \mathcal{S} . Ta nói rằng hệ \mathcal{S}' “nóng hơn” hệ \mathcal{S} . Vậy khái niệm nhiệt độ chỉ ra *chiều truyền của nhiệt lượng*.

Để đo lường nhiệt độ, ta thường dùng phương trình trạng thái của khí lý tưởng. Theo quy ước quốc tế, nhiệt độ tuyệt đối được chọn tại điểm ba của nước là 273,16 và tính bằng *độ Kelvin*. Nhiệt độ bách phân (độ Celcius) được tính:

$$\theta = (t - 273,16) C.$$

IV.A.3 Khái niệm entropi

Xét hệ \mathcal{S} tương tác nhiệt và tương tác cơ với hệ \mathcal{S}' sao cho hệ \mathcal{S} thực hiện quá trình chuẩn tĩnh từ trạng thái có năng lượng và tham số ngoại là E và x_α đến trạng thái có $E+dE$ và $x_\alpha + dx_\alpha$. Vì số trạng thái vi mô khả dĩ bây giờ phụ thuộc cả E và x_α : $\Omega = \Omega(E, x_\alpha)$ nên

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} dx_\alpha.$$

Với lực suy rộng X_α được liên kết tới tham số ngoại x_α định nghĩa bởi

$$\beta X_\alpha = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} \quad (\text{IV.9})$$

và

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad (\text{IV.10})$$

Ta có

$$d \ln \Omega = \beta \left[dE + \sum_{\alpha=1}^n X_{\alpha} dx_{\alpha} \right].$$

Nhưng vì công thức hiện bởi hệ là $\delta W = \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha}$ nên

$$d \ln \Omega = \beta [dE + \delta W] = \beta \delta Q.$$

vì $\delta Q = dE + \delta W$ là nhiệt lượng thu bởi hệ \mathcal{S} . Vậy

$$\delta Q = \frac{1}{\beta} d(\ln \Omega) = T dS.$$

Từ đó

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

và như vậy:

$$dE = \delta Q - \delta W = T dS - \delta W \quad (\text{IV.11})$$

Chú ý rằng, mặc dù δQ không phải là một vi phân chính xác ta vẫn có dS là một vi phân chính xác, vì S là một tham số đặc trưng cho trạng thái của hệ:

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (\text{IV.12})$$

IV.A.4 Khái niệm nhiệt dung

Xét trạng thái vĩ mô của hệ vật lý khảo sát được mô tả bởi nhiệt độ T và các tham số vĩ mô khác được ký hiệu là y . Nhiệt dung của hệ được định nghĩa bởi

$$C_y \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{\Delta T} \right)_y, \quad (\text{IV.13})$$

nghĩa là ta giữ y không đổi, cung cấp cho hệ một nhiệt lượng rất nhỏ δQ và xét sự thay đổi của nhiệt độ của hệ.

Vì $\delta Q = T dS$ nên

$$C_y \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y. \quad (\text{IV.14})$$

Từ hệ thức tổng quát trên, ta định nghĩa *nhiệt dung đẳng tích* C_V của hệ khi thể tích V giữ không đổi:

$$C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{IV.15})$$

và *nhiệt dung đẳng áp* C_p của hệ khi giữ áp suất p của hệ không đổi:

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{IV.16})$$

IV.B Cơ sở của nhiệt động lực học

IV.B.1 Các nguyên lý của nhiệt động lực học

Nhắc lại rằng ta đã có hệ thức thống kê giữa entropi S và số trạng thái vi mô khả dĩ Ω : $S = k \ln \Omega$, là hệ thức thiết lập mối liên hệ giữa tính vĩ mô (đặc trưng bởi Ω) và tính vi mô (đặc trưng bởi S) của hệ vật lý thông qua hằng số Boltzmann k .

• Xét ba hệ A, B và C. Khi hai hệ A và B tiếp xúc nhiệt và ở trạng thái cân bằng, ta có hệ thức giữa các nhiệt độ T_A và T_B của A và B:

$$T_A = T_B.$$

Nếu A và C tiếp xúc nhiệt và ở trạng thái cân bằng, và gọi T_C là nhiệt độ của hệ C, ta có:

$$T_A = T_C.$$

Vậy:

$$T_B = T_C.$$

Từ nhận xét trên ta có thể phát biểu “nguyên lý thứ 0 của nhiệt động lực học”

“Khi hai hệ cùng cân bằng nhiệt với một hệ thứ ba thì hai hệ này cân bằng nhiệt với nhau”

• Khi một hệ tương tác nhiệt và tương tác cơ với một hệ khác và hệ thay đổi trạng thái vi mô thì năng lượng E , đại lượng đặc trưng cho trạng thái vi mô của hệ, biến thiên một lượng

$$\Delta E = -W + Q, \quad (\text{IV.17})$$

trong đó, W là công do hệ thực hiện và Q là nhiệt do hệ nhận.

Vậy, nếu hệ là cô lập: $W = 0$ và $Q = 0$, ta có:

$$\Delta E = 0$$

tức là:

$$\Delta E = \text{const}.$$

Vậy, ta có nội dung của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học như sau:

“Một trạng thái cân bằng vi mô có thể được đặc trưng bởi một đại lượng là nội năng E của hệ, có tính chất như sau: Đối với hệ cô lập:

$$E = \text{const}$$

Và nếu hệ tương tác và từ trạng thái vi mô này chuyển sang trạng thái vi mô khác:

$$\Delta E = -W + Q$$

với W là công của hệ thực hiện và Q là nhiệt lượng thu được bởi hệ”.

Theo các nhận xét ở phần IV.A.3 ở trên về entropi, ta có thể phát biểu nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học như sau:

“Với entropi S là đại lượng đặc trưng cho trạng thái cân bằng vi mô của hệ, ta có:

➤ Khi hệ đoạn nhiệt (không tương tác nhiệt với bất kỳ một hệ nào khác) thực hiện một quá trình từ trạng thái vi mô này đến trạng thái vi mô khác, entropi của hệ luôn tăng: $\Delta S \geq 0$.

➤ Nếu hệ thực hiện một quá trình chuẩn tĩnh vô cùng bé và nhận một lượng nhiệt δQ , độ biến thiên của entropi được tính:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

với T là đại lượng được gọi là nhiệt độ tuyệt đối của hệ.”

• Ta biết rằng với f là số bậc tự do của hệ có năng lượng E , số trạng thái vi mô khả dĩ của hệ được tính: $\Omega = E^f$. Vậy:

$$\ln \Omega = f \ln E$$
$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{f}{E},$$

vậy:

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} = \frac{f}{E^2},$$

tức là:

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0.$$

Nếu gọi E_0 là mức năng lượng cơ bản (mức năng lượng thấp nhất), thì tương ứng với E_0 , chỉ có một hoặc một số trạng thái vi mô nào đó (nếu mức năng lượng này suy biến). Có nghĩa rằng nếu năng lượng E tiến về E_0 thì Ω trở nên rất nhỏ: $\ln \Omega \rightarrow 0$, tức là $S \rightarrow 0$.

Ta cũng có

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial E}.$$

Theo trên: $\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0$, nên ta phải có

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \quad (\text{IV.19})$$

Có nghĩa rằng khi năng lượng E giảm về mức cơ bản E_0 , nhiệt độ T của hệ giảm rất nhanh. Từ đó ta có thể phát biểu *nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học*:

“*Khi nhiệt độ tuyệt đối T giảm về 0, ta có entropi S của hệ giảm về 0*”.

Chú ý rằng ta phải thận trọng khi xét hệ ở nhiệt độ rất thấp, vì khi đó các hiệu ứng lượng tử xuất hiện rất rõ, các spin của hạt nhân bắt đầu có ảnh hưởng và giá trị của entropi của hệ khi này là do sự định hướng của các spin hạt nhân. Vì vậy, khi này ta sẽ có thể cho giá trị của entropi bằng S_0 , với S_0 độc lập với mọi tham số của hệ:

$$S_0 = k \ln \Omega_S, \quad (\text{IV.20})$$

trong đó, Ω_S là số trạng thái vi mô liên quan đến spin của hạt nhân nguyên tử.

IV.B.2 Hệ thức cơ bản của nhiệt động lực học

Vì số trạng thái vi mô khả dĩ Ω là hàm của năng lượng E và của tham số ngoại x_α : $\Omega = \Omega(E, x_\alpha)$, và theo hệ thức tính lực suy rộng: $X_\alpha = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha}$, nên ta sẽ thiết lập được hệ thức giữa các đại lượng

X_α , x_α , và nhiệt độ T . Cụ thể là khi tham số ngoại là thể tích V của hệ: $x_\alpha \equiv V$, ta có công thức tính áp suất:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \quad (\text{IV.21})$$

là hàm theo T và V : $p = p(T, V)$.

Từ đó, ta sẽ thiết lập được hệ thức giữa p , V , và T :

$$f(p, T, V) = 0. \quad (\text{IV.22})$$

gọi là *phương trình trạng thái* của hệ vật lý ta đang xét.

Khi hệ thực hiện quá trình chuẩn tĩnh vô cùng bé, ta có độ biến thiên của năng lượng là

$$dE = \delta Q - \delta W$$

Với $x_\alpha \equiv V$ là tham số ngoại:

$$\delta W = p dV,$$

Đồng thời, vì:

$$\delta Q = T dS,$$

ta có ngay hệ thức cơ bản của nhiệt động lực học:

$$\boxed{dE = TdS - pdV} \quad (IV.23)$$

Mặt khác, tính độ biến thiên của hàm:
 $E = E(S, V)$

theo hai biến độc lập S và V là

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

Như vậy:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \text{ và } p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S.$$

III.B.3 Các hàm nhiệt động lực

- Ta xét trường hợp khi (S,p) là hai biến độc lập. Vì

$$d(pV) = pdV + Vdp,$$

nên

$$\begin{aligned} dE &= TdS - d(pV) + Vdp \\ \Rightarrow d(E + pV) &= TdS + Vdp. \end{aligned}$$

Ta đặt

$$\boxed{H = E + pV} \quad (IV.24)$$

là entalpi của hệ. Như vậy

$$dH = TdS + Vdp.$$

Mặt khác, vì $H = H(S, p)$, nên

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp.$$

Vậy

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \text{ và } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S.$$

- Bây giờ ta xét trường hợp (T,V) là các biến độc lập. Vì

$$d(TS) = TdS + SdT,$$

nên :

$$\begin{aligned} dE &= d(TS) - SdT - pdV \\ \Rightarrow d(E - TS) &= -SdT - pdV. \end{aligned}$$

Nếu ta đặt

$$\boxed{F = E - TS} \quad (IV.25)$$

là năng lượng tự do của hệ, ta có

$$d(F) = -SdT - pdV.$$

Nhưng vì F là hàm theo các biến (T,V):

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV,$$

nên ta có:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \text{ và } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

- Cuối cùng, ta xét trường hợp các biến độc lập là (T,p):

$$dE = TdS - pdV = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp.$$

$$\Rightarrow d(E - TS + pV) = -SdT + Vdp.$$

Với *năng lượng tự do Gibbs* được định nghĩa là:

$$\boxed{G = E - TS + pV}, \quad (\text{IV.26})$$

ta có

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Và vì $G = G(T,p)$, ta suy ra được

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \text{ và } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

IV.B.4 Các hệ số nhiệt

Nếu ta định nghĩa *hệ số nở thể tích đẳng áp*:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (\text{IV.27})$$

và *hệ số nén đẳng nhiệt*

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (\text{IV.28})$$

ta có thể chứng minh được biểu thức liên hệ giữa nhiệt dung đẳng áp C_p và nhiệt dung đẳng tích C_V như sau:

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\kappa}. \quad (\text{IV.29})$$

IV.C Khảo sát nhiệt động lực học hệ khí lí tưởng cổ điển

IV.C.1 Khái niệm

Khí lí tưởng là hệ gồm N phân tử đồng nhất, độc lập (tức là thế năng tương tác giữa các phân tử là không đáng kể so với tổng năng lượng của chuyển động tịnh tiến và nội năng của mỗi phân tử). Khi hệ khí này được khảo sát bởi cơ học thống kê cổ điển, ta có hệ khí lí tưởng cổ điển (hay còn được gọi là hệ khí lí tưởng không suy biến). Ta sẽ khảo sát các khí lí tưởng lượng tử trong các chương cuối. Chú ý rằng các phân tử này có thể là đơn nguyên tử (trường hợp các khí hiếm như He, Ne, Ar, ...) hoặc hai nguyên tử (trường hợp các khí H_2 , N_2 , HCl, ...), hoặc ba nguyên tử (trường hợp các khí CO_2 , H_2O , ...), ...

Nếu các phân tử là đa nguyên tử, nội năng của mỗi phân tử phải gồm năng lượng chuyển động quay và năng lượng chuyển động dao động.

Để các phân tử có thể xem là độc lập nhau, khoảng cách trung bình giữa các phân tử phải đủ lớn, tức là hệ khí phải đủ loãng.

IV.C.2 Khảo sát thống kê cổ điển

Trong phép tính gần đúng cổ điển, số trạng thái vi mô khả dĩ $\Omega(E)$ để hệ có năng lượng trong khoảng $(E, E+dE)$ sẽ tỉ lệ với thể tích pha trong không gian pha tương ứng với năng lượng trong khoảng $(E, E+dE)$:

$$\Omega(E) \propto \int_E^{E+dE} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \cdot dQ_1 dQ_2 \dots dQ_N \cdot dP_1 dP_2 \dots dP_N$$

trong đó, dQ_i , dP_i là các độ biến thiên của tọa độ và của động lượng tương ứng với chuyển động nội phân tử khi phân tử không phải là đơn nguyên tử.

Vì ta có:

$$\int d\vec{r}_i = V$$

là thể tích của bình chứa khí nên

$$\Omega(E) \propto V^N \varphi(E),$$

với:

$$\varphi(E) = \int_E^{E+dE} d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \cdot dQ_1 dQ_2 \dots dQ_N \cdot dP_1 dP_2 \dots dP_N$$

độc lập đối với thể tích V .

Vậy:

$$\ln \Omega(E) = N \ln V + \ln \varphi(E) + \ln C,$$

với C là hằng số tỉ lệ.

Từ công thức tính áp suất p liên kết với tham số ngoại là thể tích V :

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V},$$

ta có

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}.$$

Ta suy ra *phương trình trạng thái của khí lí tưởng*:

$$\boxed{pV = NkT} \quad (\text{IV.30a})$$

Đối với một mol khí lí tưởng, $N = N_A$ là hằng số Avogadro, ta có:

$$pV = N_A kT$$

$$\boxed{pV = RT} \quad (\text{IV.30b})$$

trong đó, R là *hằng số chất khí*, được tính:

$$R = 8,31 \text{ J/K}.$$

Ta cũng có thể viết phương trình trạng thái dưới dạng:

$$pV = \eta RT,$$

với η là số mol khí của hệ.

IV.C.3 Các định luật thực nghiệm của khí lý tưởng

Từ phương trình trạng thái trên, ta có thể tìm lại được các định luật xây dựng từ thực nghiệm đối với những khí thực đủ loãng:

• *Định luật Boyle-Mariotte*: Ở nhiệt độ không đổi, tích số giữa áp suất và thể tích là hằng số: $pV = \text{const}$.

• *Định luật Gay-Lussac*: Ở áp suất không đổi, thể tích chiếm bởi một khối khí nhất định tỉ lệ thuận với nhiệt độ: $V \propto T$.

• *Định luật Charles*: Ở thể tích không đổi, áp suất của một khối khí tỉ lệ thuận với nhiệt độ: $p \propto T$.

• *Định luật Dalton*: Xét một hỗn hợp gồm hai chất khí lý tưởng trong một thể tích V , ở nhiệt độ T .

Ta có thể viết cho mỗi chất khí:

$$p_1 V = \eta_1 RT \quad \text{và} \quad p_2 V = \eta_2 RT.$$

Khi tương tác giữa các phân tử có thể bỏ qua, hỗn hợp khí cũng tạo nên một hệ khí lý tưởng nên

$$pV = (\eta_1 + \eta_2)RT.$$

Từ đó

$$\frac{RT}{V} = \frac{p_1}{\eta_1} = \frac{p_2}{\eta_2} = \frac{p_1 + p_2}{\eta_1 + \eta_2} = \frac{p}{\eta_1 + \eta_2}.$$

Vậy:

$$p = p_1 + p_2.$$

Tức là áp suất của mỗi hỗn hợp khí là tổng của các áp suất riêng phần.

IV.C.4 Nội năng của khí lý tưởng

Theo công thức (IV.26): $\Omega(E) = CV^N \varphi(E)$, và từ công thức: $\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$, ta có

$$\beta = \frac{\partial \ln \varphi(E)}{\partial E}. \quad (\text{IV.31})$$

Tức là β là hàm chỉ của năng lượng E :

$$\beta = \beta(E) \quad (\text{IV.32})$$

hoặc ngược lại, ta có năng lượng E là hàm của nhiệt độ T :

$$E = E(T). \quad (\text{IV.33})$$

Để có biểu thức rõ hơn về sự phụ thuộc của năng lượng E đối với nhiệt độ T của hệ, ta nhớ lại rằng trong chương I, ta đã thiết lập biểu thức (I.7b) cho khí lý tưởng đơn nguyên tử (không tính đến chuyển động nội phân tử).

$$\Omega(E) = AV^N E^{3N/2}.$$

Khi này

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E},$$

hay

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (\text{IV.34})$$

Ta có thể liên hệ đến định lý phân bố đều để tìm lại biểu thức trên, vì mỗi phân tử có ba bậc tự do của chuyển động tịnh tiến nên năng lượng trung bình phải bằng $\frac{3}{2} kT$. Và vì hệ có N phân tử nên ta tìm lại được hệ thức trên.

Đối với khí lí tưởng nói chung, ta có:

$$E = \alpha NkT, \quad (\text{IV.35})$$

với $\alpha = \frac{3}{2}$ đối với khí lí tưởng đơn nguyên tử, và $\alpha = \frac{5}{2}$ đối với khí hai nguyên tử.

Khi này, ta có thể chứng minh hệ thức giữa nhiệt dung đẳng áp C_p và nhiệt dung đẳng tích C_v (hệ thức Robert-Mayer):

$$C_p - C_v = Nk \quad (\text{IV.36a})$$

hoặc đối với một mol khí:

$$C_p - C_v = R, \quad (\text{IV.36b})$$

chứng tỏ rằng hiệu số của C_p và C_v là độc lập đối với nhiệt độ T .

Hệ thức Robert-Mayer ở trên là trường hợp cụ thể của khí lí tưởng của trường hợp tổng quát hơn mà ta đã thấy (công thức (IV.25)).

IV.D Lý thuyết động học chất khí

Trong phần này của chương, ta sẽ khảo sát sự phân bố vận tốc của các phân tử của một hệ khí lí tưởng cổ điển ở trạng thái cân bằng.

Nên biết rằng từ năm 1860, với các nhận xét tổng quát về tính đối xứng, Maxwell đã khám phá ra định luật phân bố vận tốc của các phân tử khí lí tưởng ở trạng thái cân bằng. Đến năm 1872, Boltzmann đã đặt giả thiết rằng các tán xạ của các phân tử không ảnh hưởng đến sự phân bố cân bằng và đã chứng minh được định luật trên. Ở đây, ta khảo sát sự phân bố vận tốc này như một kết quả trực tiếp của phân bố chính tắc.

Cũng cần hiểu rằng định luật này có thể áp dụng cho tất cả các lưu chất cổ điển, khí thực hay là chất lỏng.

IV.D.1 Phân bố Gauss của vận tốc

Xét một lưu chất gồm N phân tử đồng nhất có khối lượng m , chiếm thể tích V và cân bằng nhiệt với một hệ điều nhiệt có nhiệt độ T . Giả sử rằng chuyển động của các phân tử của hệ có thể được mô tả bởi cơ học cổ điển.

Khi đó, mỗi trạng thái vi mô của hệ được đặc trưng bởi các vị trí \vec{r}_i và các vận tốc \vec{v}_i của các phân tử. Năng lượng của hệ được tính

$$E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (\text{IV.37})$$

trong đó $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ là thế năng tương tác giữa các hạt (và cũng là với trường lực ngoài).

Trong không gian pha $6N$ chiều, phân bố chính tắc cho ta tính xác suất tìm thấy hệ ở trong một thể tích pha nguyên tố quanh điểm pha biểu diễn trạng thái trên là

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = A \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\right] \cdot d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \dots d\vec{v}_N \quad (\text{IV.38})$$

Lấy tích phân biểu thức trên theo tất cả các giá trị của \vec{r}_i của N phân tử, ta tính được xác suất để các phân tử có vận tốc trong khoảng $(\vec{r}_i, \vec{r}_i + d\vec{r}_i)$ là

$$dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = B \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2\right] d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \dots d\vec{v}_N. \quad (\text{IV.39})$$

Lại lấy tích phân theo vận tốc của tất cả các phân tử trừ phân tử ta xét, ta có xác suất để phân tử này có vận tốc trong khoảng $(\bar{v}_i, \bar{v}_i + d\bar{v}_i)$:

$$dP(\bar{v}) = C \exp\left[-\beta \frac{m\bar{v}^2}{2}\right].$$

Hằng số C được tính từ điều kiện chuẩn hóa:

$$C = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2}.$$

Tức là

$$dP(\bar{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m\bar{v}^2}{2kT}\right]. \quad (\text{IV.40})$$

Vậy, số phân tử $dN(\bar{v})$ của hệ có vận tốc trong khoảng $(\bar{v}_i, \bar{v}_i + d\bar{v}_i)$ được tính:

$$dN(\bar{v}) = NdP(\bar{v})$$

$$dN(\bar{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] dv_x dv_y dv_z \quad (\text{IV.41})$$

Công thức trên biểu thị *định luật phân bố Maxwell* của vận tốc.

Số phân tử $dN(v_x)$ của hệ có thành phần của vận tốc theo trục \overline{Ox} ở trong khoảng $(v_x, v_x + dv_x)$ có được bằng cách tích phân biểu thức (IV.41) theo v_y và v_z :

$$dN(v_x) = N \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \quad (\text{IV.42})$$

Đường biểu diễn của hàm: $\varphi_1(v_x) = \frac{dN(v_x)}{Nd v_x}$ là một phân bố Gauss đối xứng quanh $v_x = 0$. Ta có

các kết quả sau cho giá trị trung bình v_x và độ thẳng giáng $\sigma = \sqrt{(\Delta v_x)^2}$:

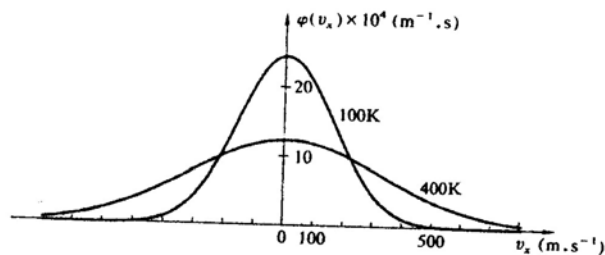
$$\bar{v}_x = 0 \quad (\text{IV.43a})$$

$$\sigma = \sqrt{(\Delta v_x)^2} = \sqrt{v_x^2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (\text{IV.43b})$$

Chú ý rằng kết quả (IV.43b) ở trên hoàn toàn phù hợp với định lý phân bố đều cho năng lượng:

$$\bar{E}_{dx} = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} kT. \quad (\text{IV.44})$$

Trên hình vẽ, ta có đường biểu diễn của $\varphi_1(x)$ cho khí O_2 ở 100 K và 400 K.



H.IV.1

IV.D.2 Phân bố thống kê của độ lớn của vận tốc

Từ phương trình (IV.41), ta có thể viết trong tọa độ cầu của vận tốc:

$$dN(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi .$$

Khi lấy tích phân theo tất cả mọi phương: $\theta \in (0, \pi)$, và $\varphi \in (0, \pi)$, ta có được hàm phân bố $dN(v)$ phân tử có độ lớn vận tốc trong khoảng $(v, v+dv)$:

$$dN(v) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv . \quad (\text{IV.45})$$

Trên hình vẽ, ta có đường biểu diễn của hàm $\varphi_2(v) = \frac{dN(v)}{Ndv}$. Đó là hàm phân bố Maxwell cho khí O_2 ở các nhiệt độ 100K và 400K. Ta có thể kiểm chứng rằng đường biểu diễn đạt giá trị cực đại bằng $\frac{\sqrt{8m/kT}}{e}$ khi độ lớn của vận tốc có giá trị $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

Ta cũng tính được các giá trị trung bình của v và của v^2 :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} , \quad (\text{IV.46a})$$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN(v) = \frac{3kT}{m} . \quad (\text{IV.47b})$$

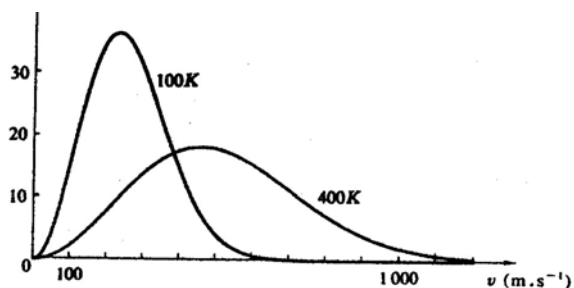
So sánh (IV.47b) với (IV.43b), ta nhận xét rằng

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} .$$

Điều này hoàn toàn đương nhiên, vì ta có:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 ,$$

và tất cả các phương của không gian đều tương đương nhau (đẳng hướng).



H.IV.2

- Các kết quả lý thuyết trên của phân bố Maxwell đã được đối chứng với thực nghiệm, chẳng hạn bằng phương pháp đo bề rộng Doppler của vạch quang phổ phát xạ bởi các phân tử của một chất khí (vì mỗi phân tử luôn chuyển động nên khi phân tử phát ra vạch quang phổ có tần số ν_0 , ta lại quan sát được vạch phổ có tần số ν do hiệu ứng Doppler— Xem lại các giáo trình cơ học đại cương).

BÀI TẬP

BT IV.1 Chứng minh rằng khi một hệ \mathcal{S} tương tác nhiệt và tương tác cơ với một hệ \mathcal{S}' sao cho chỉ có thể tích V của hệ \mathcal{S} thay đổi, ta sẽ có công thức tính độ biến thiên của năng lượng $dE = TdS - pdV$.

BT IV.2 1) Hãy chứng minh hệ thức (IV.29): $C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\kappa}$.

2) Hãy chứng minh hệ thức Robert-Mayer (IV.36a):

$$C_p - C_V = Nk$$

cho hệ khí lí tưởng.

BT IV.3 Hãy chứng minh hệ thức sau cho hệ nhiệt động lực (p, V, T):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1.$$

BT IV.4 Xét hệ khí lí tưởng có nội năng: $E = \alpha NkT$. Chứng minh rằng :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\alpha + 1}{\alpha}.$$

γ được gọi là hệ số Poisson.

BT IV.5 Xét một khối không khí có khối lượng 10 kg được xem như khí lí tưởng hai nguyên tử, thực hiện một quá trình nhiệt động học khi nhận một nhiệt lượng bằng 10 kJ và cung cấp một công bằng 8 kJ. Đồng thời, trong khi thực hiện một quá trình, vận tốc của khối khí này thay đổi từ 5 m/s đến 15 m/s.

Hãy tính độ biến thiên nhiệt độ của khối khí.

BT IV.6 Một khối khí lí tưởng đơn nguyên tử được giữ ở áp suất bằng 1,2 bar và ở nhiệt độ 300K trong một bình chứa hình trụ có thể tích ban đầu là : $V_i = 1 \ell$, nhờ một khối lượng M đặt trên một piston có khối lượng $m = 1 \text{ kg}$. Piston có độ cao ban đầu là $h_i = 50 \text{ cm}$. Khi lấy M đi, khối khí giãn nở theo một quá trình chuẩn tĩnh cho đến khi áp suất và thể tích ở trạng thái cân bằng lần lượt là p_f và V_f . Biết rằng áp suất $p_0 = 1 \text{ bar}$ là áp suất khí quyển.

1) Hãy tính khối lượng M và áp suất p_f ở trạng thái cuối.

2) Tính các tỉ số V_f/V_i và T_f/T_i . T_f và T_i là nhiệt độ lúc sau và nhiệt độ lúc đầu của khối khí.

Suy ra công nhận được bởi hệ khí.

VẤN ĐỀ IV.A

Khảo sát nhiệt động lực của một ngôi sao
Quá trình co rút hấp dẫn (gravitational contraction).

Lực hấp dẫn là nguyên nhân của sự co rút của một ngôi sao. Sau đây, ta sẽ khảo sát sự biến thiên của khối lượng riêng, áp suất, và nhiệt độ của ngôi sao trong quá trình co rút này. Ta giả sử quá trình là chuẩn tĩnh.

Gọi $\lambda(t)$ là thừa số co rút được định nghĩa bởi:

$$R(t) = R_0 \lambda(t),$$

với R_0 là bán kính tại thời điểm $t = 0$, và R là bán kính tại thời điểm t .

Gọi $u = \frac{r}{R}$ là khoảng cách rút gọn đến tâm, với r là bán kính của ngôi sao. Khối lượng riêng của ngôi sao tại thời điểm t được tính:

$$\rho(t, u) = \frac{3M}{4\pi R^3} f(u),$$

và tại thời điểm ban đầu:

$$\rho(0, u) = \frac{3M}{4\pi R_0^3} f(u).$$

Gọi hằng số vạn vật hấp dẫn là G .

- 1) Tính $\rho(t, u)$ theo $\rho(0, u)$ và $\lambda(t)$.
- 2) Sử dụng sự cân bằng của áp suất và lực của trường hấp dẫn, từ định lí Gauss-Ostrogradski, hãy viết biểu thức của áp suất $p(t, u)$ theo $p(0, u)$ và $\lambda(t)$. Giả sử rằng áp suất hoàn toàn là do lực hấp dẫn.
- 3) Tính nhiệt độ $T(t, u)$ theo $T(0, u)$ và $\lambda(t)$. Giả sử rằng ngôi sao được tạo bởi một chất khí mà ta xem như là khí lí tưởng.

VẤN ĐỀ IV.B

Chu trình Carnot với tác nhân là khí lí tưởng (KLT). Biểu thức của entropi nhiệt động lực và nguyên lý II của NDHL

Một động cơ nhiệt (là máy biến nhiệt thành công) mà tác nhân là KLT, thực hiện chu trình Carnot (12341) giữa một nguồn nóng (nhiệt độ T_1) và một nguồn lạnh (nhiệt độ $T_2 < T_1$), gồm hai quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch (1,2) và (3, 4) và hai quá trình đoạn nhiệt thuận

nghịch (2, 3) và (4, 1). Chu

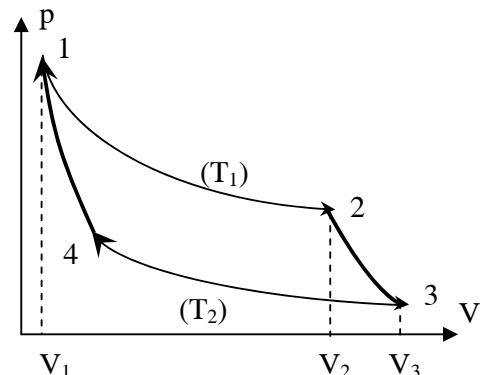
H.IV.3

trình này được trình bày trên đồ thị (V, p) như hình vẽ.

Hiệu suất của động cơ được định nghĩa: $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$ với Q_1 : nhiệt lượng mà tác nhân nhận vào từ nguồn nóng và Q_2 : nhiệt lượng mà tác nhân nhả cho nguồn lạnh (vậy theo qui ước, $Q_1 < 0$ và $Q_2 > 0$).

1/ Xét hai quá trình (1, 2) và (3, 4). Dùng phương trình trạng thái của KLT và biểu thức của công nguyên tố $\delta W = -pdV$ để chứng minh rằng:

$$Q_1 = NkT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ và } Q_2 = NkT_2 \ln \frac{V_4}{V_3},$$



với N là số phân tử khí và k là hằng số Boltzmann. Suy ra biểu thức của η theo T_1, T_2 và các thể tích V_1, V_2, V_3 và V_4 . Nhận xét về giá trị của η .

2/ Biết rằng nội năng U của KLT chỉ phụ thuộc theo nhiệt độ T theo hệ thức $U = \alpha NkT$ (*) với α là một tham số phụ thuộc vào tính chất của phân tử khí, chứng tỏ rằng nhiệt dung đẳng tích C_v và nhiệt dung đẳng áp C_p của KLT là không phụ thuộc vào nhiệt độ. Tìm lại hệ thức Robert-Mayer: $C_p - C_v = Nk$ và

công thức của hệ số Poisson: $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{1}{\alpha}$.

3/ Bằng cách so sánh độ biến thiên nguyên tố của nội năng dU tính theo hệ thức (*) và theo nguyên lý I của NĐLH: $dU = \delta Q - pdV$, hãy chứng minh rằng trong một quá trình đoạn nhiệt, $VT^\alpha = \text{const}$. Từ đó, chứng tỏ là hiệu suất η của chu trình Carnot là chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ T_1, T_2 của hai nguồn nhiệt. Suy ra

rằng: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$.

4/ Xét một chu trình thuận nghịch bất kỳ. Bằng cách phân chu trình này ra làm vô số những chu trình Carnot thuận nghịch, chứng minh rằng $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. Suy ra là tích phân đường $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ không phụ thuộc vào dạng

của đường lấy tích phân. Như vậy, $\frac{\delta Q}{T}$ phải là vi phân toàn phần của một hàm số. Đó là hàm nhiệt động lực nào? Xét một quá trình bất thuận nghịch để rút ra biểu thức vi phân của nguyên lý II của NĐLH.

VẤN ĐỀ IV.C

Định thức Jacobien. Hệ thức Robert-Mayer trong trường hợp tổng quát

I/ Định thức Jacobien. Giả sử $u(x, y)$ và $v(x, y)$ là các hàm khả vi trong một vùng. Jacobien của u và v đối với x, y là định thức hàm bậc hai được định nghĩa bởi:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Hãy chứng thực những biểu thức sau:

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

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}$$

II/ Ứng dụng trong phép tính vi phân các hàm nhiệt động lực

1/ Từ biểu thức vi phân của thế nhiệt động Gibbs: $d\Phi = Vdp - SdT$, hãy chứng minh:

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

2/ Từ các công thức định nghĩa nhiệt dung đẳng tích C_V và nhiệt dung đẳng áp C_p , hãy dùng các tính chất của Jacobien để tính C_V theo C_p và các biểu thức vi phân của S và V theo các biến số độc lập (T, p) . Suy ra công thức tính C_V khi đã biết C_p .

Tìm lại hệ thức Robert-Mayer đối với khí lý tưởng.

3/ a/ Biết rằng trong quá trình chuẩn tĩnh, entropi của hệ nhiệt động là không đổi, từ biểu thức vi phân của năng lượng tự do Helmholtz dF , hãy chứng minh:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Tìm lại hệ thức:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

b/ Tìm lại hệ thức:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

trong đó, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ là độ nén trong quá trình chuẩn tĩnh.

VẤN ĐỀ IV.D

Sự tiến hóa của một ngôi sao

Trong vấn đề này, ta sẽ khảo sát sự hình thành của một ngôi sao. Giả sử rằng ngôi sao được tạo bởi một chất khí gồm N nguyên tử hiđrô có khối lượng m_H . Các điều kiện về nhiệt độ và áp suất làm cho hiđrô chỉ tồn tại dưới dạng nguyên tử hoặc ion mà không tạo thành phân tử. Ngôi sao có thế năng hấp dẫn là $E_p(R_0)$ phụ thuộc bán kính R_0 của ngôi sao:

$$E_p(R_0) = -\frac{3}{5}G \frac{M^2}{R_0},$$

với G là hằng số hấp dẫn và M là khối lượng của ngôi sao: $M = Nm_H$.

A/ Dùng định lý virial để tính động năng trung bình của các nguyên tử trong sao này. Giả sử rằng chất khí được xem như là khí lý tưởng gồm những nguyên tử trung hòa về điện. Suy ra nhiệt độ của khối khí.

B/ Khi động năng trong chất khí đạt đến một giá trị nào đó, các va chạm giữa các nguyên tử gây ra sự ion hóa các nguyên tử hiđrô và ngôi sao dần dần trở thành một khối khí gồm những hạt mang điện (proton và electron) mà ta gọi là plasma. Để đơn giản vấn đề, ta chấp nhận rằng hiện tượng trên bắt đầu xảy ra khi động năng trung bình của mỗi nguyên tử bằng $\frac{1}{2}$ năng lượng ion hóa nguyên tử hiđrô: $E_i = 13,6 \text{ eV}$.

1/ Hãy tính nhiệt độ phân hóa tương ứng. Suy ra bán kính tới hạn R_p của ngôi sao (ở dưới giới hạn R_p này, plasma bắt đầu hình thành). Tính R_p trong trường hợp ngôi sao này là Mặt Trời ($M = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$).

2/ Giả sử rằng ngay khi khối plasma đã hoàn toàn bị ion hóa, ta vẫn có thể xem khối khí này là khí lý tưởng. Hãy tính nhiệt độ T' của hệ theo bán kính R_0 .

3/ Biết rằng khi nhiệt độ của khối khí nhỏ hơn nhiệt độ tới hạn $T_c = 2 \cdot 10^6 \text{ K}$, các phản ứng nhiệt hạt nhân giữa các proton được phát sinh trong plasma. Hãy tính bán kính tới hạn R_c tương ứng của ngôi sao. Tính giá trị số nếu $M = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$.

Biết rằng bán kính của Mặt Trời là $R_0 = 0,7 \cdot 10^9 \text{ m}$. Hãy chứng minh rằng các phép tính ở trên tuy rằng đơn giản nhưng cũng cho ta hiểu được làm thế nào ngôi sao này phát sáng.

Chương V

PHÂN BỐ CHÍNH TẮC LỚN.

CÁC THƯỜNG KẾ LƯỢNG TỬ

- V.A Phân bố chính tắc lớn
- V.B Phân bố chính tắc lớn ở giới hạn nhiệt động lực
- V.C Hệ hạt đồng nhất, độc lập, và không phân biệt được
- V.D Các phân bố lượng tử

V.A Phân bố chính tắc lớn

V.A.1 Khái niệm hệ trữ hạt

Xét một hệ \mathcal{S} gồm những hạt đồng nhất và là hệ mở, nghĩa là có thể trao đổi tự do các hạt với một hệ rất lớn \mathcal{R} gồm những hạt giống như những hạt cấu tạo nên \mathcal{S} . Tất cả các hạt đều không phân biệt được (tức là nếu một hạt của hệ \mathcal{S} được thay thế bằng một hạt của hệ \mathcal{R} thì trạng thái của \mathcal{S} không thay đổi).

Chú ý rằng sự trao đổi hạt giữa hai hệ \mathcal{S} và \mathcal{R} cũng là quá trình trao đổi năng lượng vì mỗi hạt đều mang theo động năng và thế năng, trong khi thế năng này lại phụ thuộc số hạt.

Ta xét hệ tổng hợp $\mathcal{S}\mathcal{R}$ cô lập ở trạng thái cân bằng, có năng lượng là E_{tc} và có số hạt tổng cộng là N_{tc} . Gọi E, N là năng lượng và số hạt của hệ \mathcal{S} , và E_R, N_R là năng lượng và số hạt của hệ \mathcal{R} .

Giả sử tương tác giữa hai hệ \mathcal{S} và \mathcal{R} đủ yếu để ta có

$$E_{tc} = E + E_R ,$$

$$N_{tc} = N + N_R ,$$

với

$$E \ll E_R , \text{ và } N \ll N_R .$$

Tức là khi trao đổi hạt (và năng lượng), trạng thái vĩ mô của hệ \mathcal{S} thay đổi đáng kể trong khi trạng thái của hệ \mathcal{R} hầu như không thay đổi.

Vậy, entropi S_R^* thay đổi theo các biến E và N .

Nếu nhiệt độ vi chính tắc T_R^* và thế hóa học vi chính tắc μ_R^* của \mathcal{R} độc lập đối với E và N , ta gọi \mathcal{R} là *hệ trữ hạt* (và đồng thời là hệ điều nhiệt) Khi đó, ta nói rằng \mathcal{S} ở trạng thái *phân bố chính tắc lớn*. Tập hợp thống kê của \mathcal{S} được gọi là *tập hợp chính tắc lớn*.

Khi hệ $\mathcal{S}\mathcal{R}$ ở trạng thái cân bằng, ta định nghĩa *nhiệt độ chính tắc lớn* T của \mathcal{S} và *thế hóa học chính tắc lớn* μ của \mathcal{S} là

$$T \equiv T_R^* , \quad (\text{V.2a})$$

$$\mu \equiv \mu_R^* . \quad (\text{V.2b})$$

Khi này, nhiệt độ T và thế hóa học μ của \mathcal{S} được ấn định bởi các giá trị T_R^* và μ_R^* của \mathcal{R} nên T và μ là các tham số ngoại, trong khi năng lượng E và số hạt N của \mathcal{S} là biến số nội.

(So sánh với phân bố vi chính tắc, E, N, V, \dots là các tham số ngoại, và ở phân bố chính tắc, các tham số ngoại là T, N, V, \dots và biến số nội là E).

V.A.2 Thừa số Boltzmann

Gọi P_ℓ là xác suất để hệ \mathcal{S} ở trạng thái vi mô (ℓ), có năng lượng là E_ℓ và số hạt là N_ℓ . Khi này, hệ \mathcal{R} phải có năng lượng: $E_L = E_{tc} - E_\ell$ và có số hạt: $N_L = N_{tc} - N_\ell$.

Vì hệ tổng hợp $\mathcal{S} \cup \mathcal{R}$ cô lập ở trạng thái cân bằng nên ta có thể áp dụng tiên đề cơ bản của cơ học thống kê cho hệ này.

Nếu gọi $\Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E_{tc} - E_\ell, N_{tc} - N_\ell)$ là số trạng thái vi mô khả dĩ của \mathcal{R} tương ứng với trạng thái (ℓ) của \mathcal{S} , ta có xác suất để \mathcal{S} ở trạng thái (ℓ) là

$$P_\ell = \frac{\Omega_R(E_{tc} - E_\ell, N_{tc} - N_\ell)}{\Omega_{tc}} = C \cdot \Omega_R(E_{tc} - E_\ell, N_{tc} - N_\ell), \quad (\text{V.3})$$

với $C = \frac{1}{\Omega_{tc}} = \text{const}$, vì Ω_{tc} là số trạng thái vi mô của $\mathcal{S} \cup \mathcal{R}$ không đổi.

Nhưng vì

$$S_R^* = k \ln \Omega_R \quad \Leftrightarrow \quad \Omega_R = \exp\left(\frac{S_R^*}{k}\right),$$

nên

$$P_\ell = C \cdot \exp\left[\frac{1}{k} S_R^*(E_{tc} - E_R, N_{tc} - N_R)\right]. \quad (\text{V.4})$$

Ta dùng công thức khai triển Taylor của hàm hai biến S_R^* quanh điểm (E_{tc}, N_{tc}) :

$$S_R^*(E_{tc} - E_R, N_{tc} - N_R) = S_R^*(E_{tc}, N_{tc}) - E_\ell \left. \frac{\partial S_R^*}{\partial E_R} \right|_{E_{tc}, N_{tc}} - N_\ell \left. \frac{\partial S_R^*}{\partial N_R} \right|_{E_{tc}, N_{tc}}.$$

(Ta bỏ qua các số hạng tiếp theo do giả thiết phân bố chính tắc lớn).

Nhưng vì theo định nghĩa nhiệt độ và thế hóa học chính tắc lớn T và μ (theo (IV.2a và b)):

$$\frac{\partial S_R^*}{\partial E_R} = \frac{1}{T_R^*} = \frac{1}{T},$$

$$\frac{\partial S_R^*}{\partial N_R} = -\frac{\mu_R^*}{T_R^*} = -\frac{\mu}{T},$$

nên:

$$S_R^*(E_{tc} - E_\ell, N_{tc} - N_\ell) = S_R^*(E_{tc}, N_{tc}) - \frac{E_\ell}{T} + \frac{\mu N_\ell}{T}.$$

Vì $S_R^*(E_{tc}, N_{tc}) = \text{const}$, nên công thức (V.4) được viết:

$$P_\ell = C' \exp\left[-\frac{E_\ell}{T} + \frac{\mu N_\ell}{T}\right],$$

với $C' = \text{const}$.

Vậy, ta có thể đặt

$$\boxed{P_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}} \quad , \quad (\text{V.5})$$

với

$$\mathbf{Z} = \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}, \quad (\text{V.6})$$

do điều kiện chuẩn hóa của P_{ℓ} .

Khi này, P_{ℓ} là xác suất của phân bố chính tắc lớn, \mathbf{Z} là hàm tổng thống kê lớn, và $e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}$ là thừa số Boltzmann trong phân bố chính tắc lớn.

V.A.3 Phân bố thống kê của một biến số nội

Gọi y là một biến số nội của hệ, y_{ℓ} là giá trị tương ứng với trạng thái (ℓ) của hệ. Phân bố thống kê chính tắc lớn của biến số này được tính bởi:

$$P(y) = \frac{1}{\mathbf{Z}} \sum_{(\ell)} \exp[-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})] \quad (\text{V.7})$$

Khi hệ có kích thước vĩ mô và các đại lượng năng lượng E , số hạt N , và y có thể được xem như biến thiên liên tục. Số trạng thái vi mô khả dĩ có năng lượng trong khoảng $(E, E+dE)$, có số hạt trong khoảng $(N, N+dN)$, và có biến số nội trong khoảng $(y, y+dy)$ là

$$\rho(E, N, y) dE dN dy, \quad (\text{V.8})$$

với $\rho(E, N, y)$ là mật độ trạng thái.

Xác suất nguyên tố để hệ có biến số nội có giá trị trong khoảng $(y, y+dy)$ là

$$dP(y) = \frac{1}{\mathbf{Z}} \exp[-\beta(E - \mu N)] \rho(E, N, y) dE dN dy. \quad (\text{V.9})$$

Đồng thời, nếu gọi $W(y)$ là mật độ xác suất, ta có

$$dP(y) = W(y) dy.$$

Vậy:

$$W(y) = \frac{1}{\mathbf{Z}} \int_0^{+\infty} dN \int_{E_0}^{+\infty} \rho(E, N, y) \exp[-\beta(E - \mu N)] dE \quad (\text{V.10})$$

(E_0 là mức năng lượng ở trạng thái cơ bản).

Như vậy, hàm tổng thống kê lớn được tính bởi công thức sau:

$$\mathbf{Z} = \int_0^{+\infty} dN \int_{E_0}^{+\infty} \rho(E, N) \exp[-\beta(E - \mu N)] dE \quad (\text{V.11})$$

V.A.4 Các đại lượng đặc trưng của phân bố chính tắc lớn

• Tương tự như định nghĩa của năng lượng tự do F từ hàm tổng thống kê \mathbf{Z} , ta định nghĩa thế lớn J như sau:

$$J = -kT \ln \mathbf{Z}. \quad (\text{V.12})$$

Ta có thể chứng minh được là thế lớn J là đại lượng cộng tính.

• Từ công thức tổng quát tính giá trị trung bình của số hạt

N :

$$\bar{N} = \sum_{(\ell)} N_{\ell} P_{\ell},$$

ta tính được trong phân bố chính tắc lớn:

$$\bar{N} = \frac{1}{\mathbf{Z}} \sum_{(\ell)} N_{\ell} \exp[-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})].$$

Nhưng theo công thức (V.6) định nghĩa \mathbf{Z} , ta dễ thấy rằng

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \mathbf{Z}) = - \frac{\partial J}{\partial \mu}. \quad (\text{V.13})$$

• Ta cũng tính được giá trị trung bình của năng lượng E theo công thức

$$\bar{E} - \mu \bar{N} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \mathbf{Z}). \quad (\text{V.14})$$

• Từ công thức định nghĩa tổng quát của entropi thống kê: $S = -k \sum_{(\ell)} P_{\ell} \ln P_{\ell}$, ta có thể chứng minh được với phân bố chính tắc lớn:

$$S = \frac{1}{T} (\bar{E} - \mu \bar{N} - J),$$

hoặc dưới dạng thông dụng hơn:

$$J = \bar{E} - \mu \bar{N} - TS. \quad (\text{V.15})$$

• Từ công thức định nghĩa của thế lớn (V.12): $J = -kT \ln \mathbf{Z}$, ta có thể tìm lại công thức:

$$S = - \frac{\partial J}{\partial T}. \quad (\text{V.16})$$

• Áp suất chính tắc lớn cũng được định nghĩa theo thế lớn J tương ứng với tham số ngoại V như sau:

$$p = - \frac{\partial J}{\partial V}. \quad (\text{V.17})$$

V.B Phân bố chính tắc lớn ở giới hạn nhiệt động lực

Trong chương III, ta đã thấy ở giới hạn nhiệt động lực, tức là hệ vĩ mô có kích thước đủ lớn, phân bố vi chính tắc tương đương với phân bố chính tắc lớn; khi đó, các thăng giáng thống kê là không đáng kể.

Cũng tương tự như vậy, ta có thể chứng minh rằng đối với hệ nhiệt động lực, tức là hệ có kích thước đủ lớn để các thăng giáng thống kê của số hạt là không đáng kể đối với giá trị cái nhiên nhất N_m của số hạt, ta có thể xem như số hạt của hệ chỉ có một giá trị duy nhất là N_m .

Khi đó, các giá trị của các đại lượng chính tắc lớn là số hạt, năng lượng, entropi, áp suất, và của một biến số nội nào đó sẽ trùng với các giá trị của phân bố chính tắc, và ta sẽ gọi các đại lượng này là các đại lượng nhiệt động lực.

Tóm lại, đối với một hệ nhiệt động lực ở trạng thái cân bằng, mỗi đại lượng chỉ có một giá trị duy nhất, dù là hệ cô lập, cân bằng với một hệ điều nhiệt hay cân bằng với một hệ trữ hạt (và năng lượng): *ba phương pháp mô tả hệ nhiệt động lực: vi chính tắc, chính tắc, và chính tắc lớn là hoàn toàn tương đương.*

V.C Biểu diễn số chiếm đóng

V.C.1 Hàm tổng thống kê lớn

Ta xét hệ ở trạng thái vi mô (ℓ), có năng lượng E_ℓ và số hạt N_ℓ . Mỗi hạt của hệ có thể ở trạng thái riêng lẻ (λ), có năng lượng ε_λ . Mỗi trạng thái (ℓ) của hệ như vậy được đặc trưng bởi tập hợp các trạng thái (λ).

$$(\ell) \Leftrightarrow (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N),$$

với λ_i chỉ ra trạng thái riêng lẻ của hạt thứ i .

Ta gọi N_λ là số hạt có thể có được ở trạng thái (λ) hoặc là *số chiếm đóng* ở trạng thái (λ).

Ví dụ: Đối với hệ hạt fermion, N_λ chỉ có thể bằng không hoặc 1: $N_\lambda = 0, 1$ vì các fermion không thể ở trong cùng một trạng thái lượng tử. Trong khi đó, đối với hệ boson, N_λ có thể bằng một số nguyên hay bằng 0: $N_\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ vì nhiều boson có thể ở trong cùng một trạng thái. \square

Khi này, mỗi trạng thái vi mô mà (ℓ) có thể được mô tả bởi tập hợp các số chiếm đóng N_λ của mỗi trạng thái (λ).

$$(\ell) \Leftrightarrow \{N_\lambda\}.$$

Như vậy, ta đương nhiên có:

$$E_\ell = \sum_{(\lambda)} N_\lambda \varepsilon_\lambda, \quad (\text{V.18})$$

$$N_\ell = \sum_{(\lambda)} N_\lambda. \quad (\text{V.19})$$

Hàm tổng thống kê lớn khi này được tính:

$$\begin{aligned} \mathbf{Z} &= \sum_{(\ell)} \exp[-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)] \\ &= \sum_{\{N_\lambda\}} \exp\left[-\beta \sum_{(\lambda)} N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)\right] \end{aligned}$$

với ý nghĩa của kí hiệu tổng $\sum_{\{N_\lambda\}}$ là:

$$\sum_{\{N_\lambda\}} = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \dots \sum_{N_i} \dots$$

và:

$$\exp\left[-\beta \sum_{(\lambda)} N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)\right] = \exp[-\beta N_1 (\varepsilon_1 - \mu)] \exp[-\beta N_2 (\varepsilon_2 - \mu)] \dots$$

Vậy

$$\mathbf{Z} = \left[\sum_{N_1} e^{-\beta N_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \right] \left[\sum_{N_2} e^{-\beta N_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \right] \dots$$

Đặt

$$\xi_\lambda = \sum_{N_\lambda} e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}, \quad (\text{V.20})$$

ta có

$$\mathbf{Z} = \prod_{(\lambda)} \xi_\lambda$$

$$(V.21)$$

Hàm ξ_λ được gọi là hàm tổng thống kê lớn của một trạng thái riêng lẻ (λ).

V.C.2 Các đại lượng đặc trưng

Thế lớn J bây giờ được tính:

$$J = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT \sum_{(\lambda)} \ln \xi_\lambda \quad (V.22)$$

Ta có thể chứng minh được hệ thức giữa số chiếm đóng trung bình \bar{N} của hệ và số chiếm đóng trung bình \bar{N}_λ của trạng thái riêng lẻ (λ):

$$\bar{N} = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_\lambda, \quad (V.23a)$$

với

$$\bar{N}_\lambda = kT \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \xi_\lambda). \quad (V.23b)$$

Năng lượng trung bình của hệ được tính theo năng lượng ε_λ của mỗi trạng thái riêng lẻ (λ):

$$\bar{E} = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_\lambda \varepsilon_\lambda. \quad (V.24)$$

V.D Các thống kê lượng tử

Trong phần này, ta sẽ xét các hệ gồm các hạt xét theo quan điểm của cơ học lượng tử, tùy theo tính chất định xứ của các hạt.

V.D.1 Thống kê Fermi-Dirac

Khi hệ hạt là các fermion, tức là mỗi trạng thái lượng tử chỉ có hoặc một hạt hoặc không có hạt nào, ta chỉ có hai giá trị của N_λ là 1 và 0. Khi này, công thức (V.20) cho:

$$\xi_\lambda = \sum_{N_\lambda} e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad (V.25)$$

Dùng công thức (V.23b), ta tính được số chiếm đóng trung bình của mỗi trạng thái riêng lẻ (λ):

$$\bar{N}_\lambda = kT \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \xi_\lambda) = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} \\ \Rightarrow \boxed{\bar{N}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}}. \quad (V.26)$$

Phân bố trên được gọi là *phân bố Fermi-Dirac*. Vì khi này, ξ_λ và \bar{N}_λ sẽ liên hệ qua công thức

$$\bar{\xi}_\lambda = \frac{1}{1 - \bar{N}_\lambda}, \quad (V.27)$$

nên ta sẽ tính được các đại lượng đặc trưng của hệ của hệ theo hệ thức (V.26).

Ta sẽ khảo sát chi tiết hơn tính chất của hệ hạt fermion trong một chương sau.

V.D.2 Thống kê Bose-Einstein

Thống kê này được sử dụng cho các boson; các số chiếm đóng N_λ có thể có mọi giá trị nguyên, dương hay bằng không. Vậy, từ hệ thức (V.20), ta có

$$\begin{aligned}\xi_\lambda &= \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \\ &= 1 + e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} + e^{-2\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} + \dots\end{aligned}\quad (\text{V.28})$$

Tổng trên là tổng của một cấp số nhân có số hạng đầu $u_1 = 1$, và có công bội $q = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$.

Ta biết rằng tổng của một cấp số nhân là hội tụ nếu và chỉ nếu $q < 1$, tức là

$$\varepsilon_\lambda - \mu < 0.$$

Nếu gọi ε_0 là mức năng lượng cơ bản (thấp nhất), tức là $\varepsilon_\lambda \geq \varepsilon_0$; điều kiện trên sẽ được thỏa nếu ta có

$$\varepsilon_0 > \mu.$$

Vậy, đối với một hệ boson độc lập, ta chỉ có trạng thái cân bằng của hệ nếu thế hóa học μ cho bởi hệ trữ hạt phải nhỏ hơn mức năng lượng cơ bản riêng lẻ.

Một khi điều kiện trên được thỏa, tổng (V.28) sẽ hội tụ về giá trị:

$$\xi_\lambda = \frac{u_1}{1-q} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}. \quad (\text{V.29})$$

Và như vậy, số chiếm đóng trung bình của mỗi trạng thái riêng lẻ (λ) là:

$$\begin{aligned}\bar{N}_\lambda &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \xi_\lambda) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[-\ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}) \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} \\ \Rightarrow \quad \bar{N}_\lambda &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}.\end{aligned}\quad (\text{V.30a})$$

Phân bố thống kê trên được gọi là *thống kê Bose-Einstein*. Tính chất của phân bố này được suy ra từ công thức (V.30a) ở trên, vì ta có:

$$\xi_\lambda = 1 + \bar{N}_\lambda. \quad (\text{V.30b})$$

V.D.3 Thống kê Maxwell-Boltzmann

Xét trường hợp số chiếm đóng trung bình \bar{N}_λ của trạng thái (λ) rất nhỏ so với đơn vị, tức là khi

$$e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \gg 1. \quad (\text{V.31})$$

Với điều kiện này, các thống kê Fermi-Dirac và Bose-Einstein đều tiến tới cùng một giới hạn:

$$\bar{N}_\lambda = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}. \quad (\text{V.32})$$

Phân bố này được gọi là *phân bố Maxwell-Boltzmann*.

Khi này, biểu thức của hàm tổng thống kê lớn của mỗi trạng thái (λ) cho thống kê Fermi-Dirac được tính từ (V.25):

$$\ln \xi_\lambda = \ln[1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}] \cong e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)},$$

và cho thống kê Bose-Einstein từ (V.30):

$$\ln \xi_\lambda = -\ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}] \cong e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)},$$

tức là cùng một biểu thức của ξ_λ cho hai thống kê.

Từ công thức (V.21), ta tính được hàm tổng thống kê lớn của phân bố Maxwell-Boltzmann:

$$\begin{aligned} \ln \mathbf{Z} &= \ln \prod_{(\lambda)} \xi_\lambda = \sum_{(\lambda)} \ln \xi_\lambda = \sum_{(\lambda)} e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \\ &= e^{-\beta\mu} \sum_{(\lambda)} e^{-\beta\varepsilon_\lambda} \end{aligned}$$

Nếu ta đặt:

$$\boxed{\mathbf{z} = \sum_{(\lambda)} e^{-\beta\varepsilon_\lambda}} \quad (\text{V.33})$$

là hàm tổng thống kê của *một hạt*, ta có :

$$\begin{aligned} \ln \mathbf{Z} &= \mathbf{z} e^{-\beta\mu} \\ \Rightarrow \mathbf{Z} &= \exp[\mathbf{z} e^{-\beta\mu}] \end{aligned} \quad (\text{V.34})$$

Công thức khai triển Taylor-Mac Laurin của hàm mũ cho:

$$\mathbf{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \frac{\mathbf{z}^N}{N!} \quad (\text{V.35})$$

Mặt khác, ta có thể thiết lập hệ thức giữa \mathbf{Z} và hàm tổng thống kê chính tắc \mathcal{Z} bằng cách phân tích tổng theo các trạng thái (ℓ) trong biểu thức tính \mathbf{Z} ra làm tổng của các số hạng có một giá trị N xác định và tổng trên các giá trị của N

$$\begin{aligned} \mathbf{Z} &= \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(\ell): N_\ell=N} e^{-\beta(E_\ell - \mu N)} \\ &\equiv \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(\ell): N_\ell=N} e^{-\beta(E_\ell - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{(\ell): N_\ell=N} e^{-\beta E_\ell} \end{aligned}$$

Ta thấy rằng $\sum_{(\ell): N_\ell=N} e^{-\beta E_\ell}$ chính là hàm tổng thống kê \mathcal{Z} của phân bố chính tắc với số chiếm đóng

N_ℓ xác định. Vậy:

$$\mathbf{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta\mu N} \mathcal{Z} \quad (\text{V.36})$$

So sánh (V.35) và (V.36), ta có biểu thức

$$\boxed{\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \mathbf{z}^N} \quad (\text{V.37})$$

cho hàm tổng thống kê của phân bố chính tắc ở giới hạn Maxwell-Boltzmann. Trong đó, \mathbf{z} là hàm tổng thống kê chính tắc cổ điển cho một hạt. Trong vấn đề III.A, ta đã thấy rằng

$$\mathbf{z} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2}, \quad (\text{V.38})$$

và

$$\mathcal{Z} = \frac{V^N}{h^3 N!} (2\pi m k T)^{3N/2}. \quad (\text{V.39})$$

Vì đã được tính theo phép gần đúng cổ điển nên thống kê Maxwell-Boltzmann phải được xem như là giới hạn chung cổ điển cho các thống kê lượng tử Fermi-Dirac và Bose-Einstein.

• Điều kiện áp dụng thống kê Maxwell-Boltzmann

Trong trường hợp tổng quát, khi phải tính đến bậc tự do spin của hạt, hàm tổng thống kê cho một hạt phải được nhân lên thêm một thừa số $(2s+1)$, với s là spin của hạt, vì với bậc tự do này, mức năng lượng suy biến $2s+1$ lần ($m_s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm s$). Tức là ta có

$$Z = (2s + 1) \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (V.40)$$

Nhờ lại rằng bước sóng de Broglie liên kết với hạt có động lượng P qua công thức

$$\Lambda = \frac{h}{P}, \quad (V.41)$$

và đồng thời, năng lượng chuyển động nhiệt có độ lớn vào khoảng πkT , nên

$$\frac{P^2}{2m} = \pi kT.$$

Vậy, ta có thể định nghĩa “bước sóng nhiệt de Broglie” như sau

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (V.42)$$

(tức là Λ là bước sóng liên kết với hạt có năng lượng chuyển động nhiệt).

Với định nghĩa trên của Λ , ta có:

$$Z = (2s + 1) \frac{V}{\Lambda^3} \quad (V.43)$$

Theo phân bố Maxwell-Boltzmann, ta có

$$\bar{N} = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = Z e^{\beta \mu} \quad (V.44)$$

theo hệ thức (V.34).

Vậy, điều kiện (V.31) để sử dụng thống kê này trở thành

$$e^{\beta \epsilon_\lambda} \gg e^{\beta \mu} \quad \Leftrightarrow \quad Z \frac{e^{\beta \epsilon_\lambda}}{N} \gg 1$$

Vì $\beta > 0$, ta lại có:

$$e^{\beta \epsilon_0} Z \gg \bar{N}.$$

(ϵ_0 là mức năng lượng cơ bản của hệ).

Với hệ có N đủ lớn, ta có thể thay \bar{N} bằng N :

$$Z e^{\beta \epsilon_0} \gg N. \quad (V.45)$$

Đồng thời, thay biểu thức của Z (V.40) vào (V.45), ta có:

$$(2s + 1) \frac{e^{\epsilon_0/kT} (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \gg \frac{N}{V} \quad (V.46)$$

Ta thấy rằng điều kiện (V.46) ở trên để thống kê Maxwell-Boltzmann có thể được áp dụng là nếu ở nhiệt độ và thể tích xác định, số hạt không được quá lớn (mật độ hạt đủ nhỏ), và nếu thể tích và số hạt xác định, thì nhiệt độ của hệ phải đủ lớn.

Ta cũng có thể biểu thị điều kiện áp dụng thống kê Maxwell-Boltzmann bằng cách dùng hệ thức (V.43) cho (V.45)

$$(2s + 1) \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{\Lambda^3} \cdot e^{\varepsilon_0/kT} \gg N \quad (\text{V.47})$$

hay

$$\Lambda \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} (2s + 1)^{1/3} \quad (\text{V.48})$$

Ta thấy $\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$ chính là khoảng cách trung bình giữa hai hạt, trong khi bước sóng nhiệt de Broglie

Λ đặc trưng cho khoảng cách ở đó các hiệu ứng lượng tử được biểu thị. Theo (V.48), đại lượng sau này phải rất nhỏ so với khoảng cách trung bình giữa hai hạt của hệ. Nói cách khác, thống kê gần đúng Maxwell-Boltzmann có giá trị cho trường hợp chuyển động của hạt được khảo sát bởi cơ học cổ điển.

BÀI TẬP

BT V.1 1) Dùng công thức định nghĩa của số hạt trung bình : $\bar{N} = \sum_{(\ell)} N_{\ell} P_{\ell}$ và thừa số Boltzmann trong phân

bố chính tắc lớn để chứng minh rằng

$$\bar{N} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \mathbf{Z}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \mathbf{Z})$$

trong đó, \mathbf{Z} là hàm tổng thống kê lớn.

Suy ra rằng

$$\bar{N} = - \frac{\partial J}{\partial \mu},$$

với $J = -kT \ln \mathbf{Z}$ là thế lớn.

2) Từ kết quả ở câu 1), hãy chứng minh biểu thức sau cho năng lượng trung bình:

$$\bar{E} = \mu \bar{N} - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \mathbf{Z})$$

và

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} \left[\mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right] (\ln \mathbf{Z}).$$

BT V.2 Từ công thức $\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \mathbf{Z})$, nhận xét rằng \bar{N} có được bằng cách tác dụng toán tử vi phân tuyến

tính: $\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu}$ lên hàm $\ln \mathbf{Z}$. Từ đó, hãy tính $\overline{(\Delta N)^2}$.

BT V.3 Từ công thức định nghĩa của entropi thống kê, chứng minh rằng đối với phân bố chính tắc lớn, ta có hệ thức sau

$$J = \bar{E} - \mu \bar{N} - TS.$$

BT V.4 Từ công thức định nghĩa của thế lớn J , hãy chứng minh rằng entropi chính tắc lớn được tính

$$S = - \frac{\partial J}{\partial T}.$$

BT V.5 Chứng minh rằng thế lớn J là đại lượng cộng tính.

BT V.6 1) Chứng minh rằng nếu gọi $\bar{N}, \bar{N}_{\lambda}$ lần lượt là số chiếm đóng trung bình của hệ và số chiếm đóng trung bình của trạng thái riêng lẻ (λ), ta có

$$\bar{N} = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_{\lambda},$$

với

$$\bar{N}_{\lambda} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_{\lambda}.$$

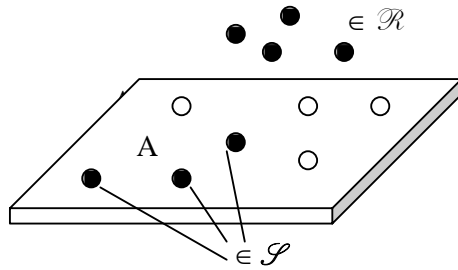
2) Và nếu gọi \bar{E} và ε_{λ} lần lượt là năng lượng trung bình và năng lượng của trạng thái riêng lẻ (λ), chứng minh rằng ta có

$$\bar{E} = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}.$$

BT V.7 Dùng công thức khai triển Taylor để chứng minh rằng phân bố Maxwell-Boltzmann ở trung gian giữa các phân bố Fermi-Dirac và phân bố Bose-Einstein, mà các phân bố sau tiến đến phân bố gần đúng cổ điển Maxwell-Boltzmann từ các giá trị nhỏ hơn (đối với fermion) và từ các giá trị lớn hơn (đối với các boson).

BT V.8 Hiện tượng hấp phụ

(**Ghi chú:** Khi một chất khí tiếp xúc với một chất rắn, các phân tử chất khí có thể bị hút và bị “đính bẫy” trên bề mặt chất rắn. Ví dụ: phân tử N_2 đối với mica, phân tử H_2 trên bề mặt platine. Đó là hiện tượng hấp phụ).



Huyết cầu tố (có chức năng di chuyển phân tử O_2 và CO_2 từ phổi cho những tế bào trong cơ thể) là một protein trong máu, có khả năng hấp thụ O_2 trong động mạch. Gọi năng lượng hấp phụ là $-\epsilon_0$ và thế hóa học là μ . Giả sử trên bề mặt huyết cầu tố có A “bẫy”.

- 1) Tính hàm tổng trạng thái lớn của một phân tử O_2 bị hấp phụ hay không trên bề mặt một huyết cầu tố.
- 2) Tính số trung bình của các phân tử O_2 bị hấp phụ. Ở nhiệt độ 300K, tỉ số phân tử hấp phụ là 0,75. Hãy tính giá trị của $\epsilon_0 + \mu$ theo đơn vị eV. Suy ra năng lượng trung bình \bar{E} .

VẤN ĐỀ V.A

Mô tả chính tắc lớn của khí lý tưởng đơn nguyên tử

Ở các chương II và III, ta đã sử dụng các phân bố vi chính tắc và phân bố chính tắc để xét các tính chất của hệ khí lý tưởng cổ điển đơn nguyên tử và đã tìm được phương trình trạng thái $f(p, V, T)$ của hệ khí này.

Trong vấn đề này, ta sẽ dùng phân bố chính tắc lớn để khảo sát hệ khí lý tưởng đơn nguyên tử. Vì ở giới hạn cổ điển nên đương nhiên ta phải xét trường hợp giới hạn này của các thống kê lượng tử, đó là giới hạn thống kê Maxwell-Boltzmann.

Giả sử rằng điều kiện để áp dụng thống kê Maxwell-Boltzmann được thỏa mãn ($e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \gg 1$). Biết rằng hàm tổng thống kê của một hạt khí này được tính bởi: $Z = (2s + 1) \frac{V}{\Lambda^3}$,

với
$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \beta \right)^{1/2}$$

Khi này, nếu số hạt của hệ đủ lớn để hệ đạt đến giới hạn nhiệt động lực, ta xem như hệ khảo sát là hệ khí lý tưởng cổ điển đơn nguyên tử.

- 1) Viết biểu thức tường minh tính thế lớn J của hệ theo β , V , và Λ .
- 2) Bằng cách tính áp suất chính tắc lớn, hãy suy ra phương trình trạng thái của khí lý tưởng.
- 3) Tìm lại công thức Sakur-Tétrode cho entropi chính tắc lớn:

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V} - \ln \Lambda^3 + \ln(2s + 1) \right].$$

- 4) Chứng minh rằng với hệ khí trên, ta cũng sẽ tìm lại được công thức tính năng lượng trung bình của khí lý tưởng cổ điển đơn nguyên tử:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT.$$

VẤN ĐỀ V.B

Thống kê Maxwell-Boltzmann và tính chất nhiệt động lực của hệ các phân tử hai mức năng lượng

I/ Ta xét một hệ S gồm một số N rất lớn các phân tử có thể xem như các hạt đồng nhất, độc lập và không phân biệt được. Gọi μ là thế hóa học của hệ.

1/ Từ các công thức tính số hạt trung bình \overline{N}_λ của thống kê Fermi-Dirac (F-E) và của thống kê Bose-Einstein (B-E) ở trạng thái λ , với ε_λ là năng lượng tương ứng, hãy tìm điều kiện để ta có được thống kê Maxwell-Boltzmann (M-B). Viết biểu thức của \overline{N}_λ của thống kê này.

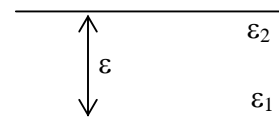
2/ Viết lại biểu thức của \overline{N}_i cho các thống kê F-D và B-E ở mức năng lượng i khi các mức năng lượng có cùng bậc suy biến g . Khi đó, tìm điều kiện để có công thức sau cho thống kê M-B:

$$\overline{N}_i = g \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)] \quad (1)$$

Trong phần còn lại của bài toán, ta sẽ sử dụng phân bố M-B đặc trưng bởi công thức (1) ở trên.

II/ Xét trường hợp các hạt của hệ S có thể chiếm một trong hai mức năng lượng ε_1 và ε_2 với cùng bậc suy biến g và $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$. Ta đặt $\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ (xem hình vẽ).

1/ Viết công thức tính số hạt trung bình \overline{N}_1 và \overline{N}_2 ở mỗi mức năng lượng. Từ đó, với điều kiện bảo toàn số hạt $\overline{N}_1 + \overline{N}_2 = N$, suy ra rằng $\exp(\beta\mu) = \frac{N}{Z}$ với Z là hàm tổng thống kê của hai mức năng lượng. Viết biểu thức của Z .



2/ Chứng minh rằng ta có công thức $\overline{N}_1 = \frac{N}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)}$ và $\overline{N}_2 = \frac{N \exp(-\beta\varepsilon)}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)}$.

Tính theo $\beta\varepsilon$ xác suất p_1 và p_2 để mỗi phân tử ở các mức năng lượng ε_1 và ε_2 . Kiểm chứng lại điều kiện chuẩn hóa cho p_1, p_2 .

3/ Tính $\overline{N}_1 - \overline{N}_2$ theo N và $\beta\varepsilon$.

Ta định nghĩa nhiệt độ đặc trưng θ của hệ theo biểu thức $\frac{\theta}{T} = \beta\varepsilon$. Giải thích tại sao θ có thứ nguyên của nhiệt độ.

Tìm các biểu thức gần đúng của \overline{N}_1 , \overline{N}_2 và $\overline{N}_1 - \overline{N}_2$, đồng thời cho biết ý nghĩa vật lý ở các trường hợp giới hạn sau:

a/ $T \ll \theta$,

b/ $T \gg \theta$.

III/ Trong phần này, ta xét các tính chất nhiệt động lực của hệ S nói trên.

1/ Bằng cách nhận xét rằng nội năng toàn phần U của hệ bằng tổng năng lượng của hai mức, suy ra rằng:

$$U = N\varepsilon_1 + \frac{N\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \quad (2)$$

2/ Tìm tại công thức (2) ở trên bằng cách dùng hàm tổng thống kê Z tìm thấy ở câu II/ 1/.

3/ Vẽ đường biểu diễn của U theo T/θ . Nhận xét về ý nghĩa vật lý của số hạng đầu tiên, $N\varepsilon_1$, trong công thức (2).

4/ a/ Tính nhiệt dung đẳng tích C_V của hệ. Suy ra công thức sau của nhiệt dung đẳng tích cho một mol:

$$c_V = \frac{R (\beta\varepsilon)^2}{4 \operatorname{ch}^2(\beta\varepsilon/2)},$$

với R là hằng số khí lý tưởng.

Nhắc lại rằng $\operatorname{ch}x$ là hàm hyperbol lượng giác: $\operatorname{ch}x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$.

b/ Xét giá trị của c_V trong các trường hợp giới hạn $T \ll \theta$ và $T \gg \theta$.

IV/ **Áp dụng số:** Với $N = N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ và $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ là hằng số Boltzmann, và $T = 300\text{K}$, hãy tính các giá trị $\overline{N_1}$, $\overline{N_2}$ và $\overline{N_1 - N_2}$ trong hai trường hợp đặc biệt sau:

1/ $\varepsilon = 10^{-5} \text{ eV}$,

2/ $\varepsilon = 1 \text{ eV}$.

Chương VI

THĂNG GIÁNG THỐNG KÊ Ở HỆ CÂN BẰNG

- VI.A Thăng giáng của mật độ hạt
- VI.B Thăng giáng của năng lượng
- VI.C Thăng giáng của nhiệt độ

Ta đã thấy rằng trong một hệ vật lý ở trạng thái cân bằng, trong khi các giá trị của các tham số ngoại được xác định từ điều kiện bên ngoài, thì các biến số nội của hệ lại luôn có những giá trị chịu những biến thiên quanh giá trị trung bình, đó là các thăng giáng nội tại có nguồn gốc thống kê. Các biến số nội này thật ra là các biến ngẫu nhiên có những thăng giáng dù cho các tham số ngoại đã được xác định cho hệ. Ngoài ra, cũng cần nhớ rằng ngay cả các tham số ngoại cũng chỉ được xác định với một sai số nào đó, độ bất định này chắc chắn cũng có ảnh hưởng đến các giá trị của các biến số nội.

Nội dung của chương này sẽ tập trung thảo luận các hiện tượng thăng giáng của các biến số nội của một hệ vật lý cân bằng, đặc biệt sẽ xét mật độ hạt, năng lượng, và nhiệt độ của một *lưu chất đồng nhất* gồm những phân tử cùng loại và có kích thước đủ lớn để có thể được xem là hệ nhiệt động lực.

VI.A Thăng giáng của mật độ hạt

VI.A.1 Thăng giáng số hạt của một hệ nhỏ

Xét một hệ S có thể tích nhỏ V xác định trong một hệ \mathcal{S} . Hệ S có thể trao đổi nhiệt và trao đổi hạt với phần còn lại của \mathcal{S} ; phần còn lại này đóng vai trò hệ điều nhiệt và hệ trữ hạt, áp đặt cho S nhiệt độ T và thế hoá học μ .

Như ta đã biết, khi ở trạng thái cân bằng, xác suất P_ℓ để S ở trạng thái vi mô (ℓ) có năng lượng E_ℓ và có số hạt N_ℓ được tính bởi:

$$P_\ell = \frac{1}{\mathbf{Z}} \exp[-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)] , \quad (\text{VI.1a})$$

trong đó, \mathbf{Z} là hàm tổng thống kê lớn :

$$\mathbf{Z} = \sum_{(\ell)} \exp[-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)] . \quad (\text{VI.1b})$$

Số hạt trung bình trong thể tích V là

$$\bar{N} = \sum_{(\ell)} N_\ell P_\ell = \frac{kT}{\mathbf{Z}} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \mu} , \quad (\text{VI.2a})$$

và

$$\overline{N^2} = \sum_{(\ell)} N_\ell^2 P_\ell = \frac{(kT)^2}{\mathbf{Z}} \frac{\partial^2 \mathbf{Z}}{\partial \mu^2} . \quad (\text{VI.2b})$$

Lấy đạo hàm của biểu thức (VI.2a) theo μ , ta có:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{kT}{\mathbf{Z}} \frac{\partial^2 \mathbf{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{kT}{\mathbf{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \mu} \right)^2 . \quad (\text{VI.3})$$

Từ đó, ta có:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \beta \left[\overline{N^2} - \bar{N}^2 \right] \quad (\text{VI.4})$$

Sự thăng giáng của số hạt trong hệ S được tính bằng biểu thức:

$$\Delta N = \left[\overline{N^2} - \bar{N}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VI.5})$$

$$\Delta N = \left[kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right) \right]^{1/2}$$

• *Áp dụng cho hệ khí lý tưởng*

Nhắc lại rằng với khí lý tưởng đơn nguyên tử, ta có công thức (III.53) tính năng lượng tự do:

$$F = -kTN[\ln N + \ln V] - kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}}, \quad (\text{VI.7})$$

do đó thế hóa học là

$$\mu = -\frac{\partial F}{\partial N} = kT \ln N + f(T) \quad (\text{VI.8})$$

Ta tính được:

$$\Delta N = \sqrt{\bar{N}} \quad (\text{VI.9})$$

và từ đó, ta tìm lại được kết quả là độ thăng giáng tương đối tỉ lệ nghịch với $N^{1/2}$:

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (\text{VI.10})$$

VI.A2 Thăng giáng thể tích một hệ nhỏ

Để xét sự thăng giáng của thể tích của hệ nhỏ S là một phần của hệ S, ta xác định số hạt của hệ S không đổi và để S tiếp xúc nhiệt và cơ với phần còn lại của S. Phần còn lại này sẽ ấn định cho S nhiệt độ T và áp suất p; đó được gọi là *tập hợp T-p*.

Ta có thể chứng minh được rằng xác suất để P_ℓ để hệ S, một khi ở trạng thái cân bằng, có thể tích trong khoảng V và V+dV và có trạng thái vi mô (ℓ) có năng lượng E_ℓ được tính bởi:

$$dP_\ell = \frac{1}{Z} \exp[-\beta(E_\ell + pV)] dV, \quad (\text{VI.11})$$

với

$$Z = \int_0^{+\infty} dV \sum_{(\ell)} \exp[-\beta(E_\ell + pV)]. \quad (\text{VI.12})$$

Thực hiện phép tính tương tự như phần VI.A.1 ở trên, ta thu được kết quả sau cho giá trị trung bình của bình phương thể tích:

$$\bar{V} = \frac{1}{Z} \int_0^{+\infty} dV V \sum_{(\ell)} \exp[-\beta(E_\ell + pV)] = -\frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} \quad (\text{VI.13})$$

$$\overline{V^2} = \frac{1}{Z} \int_0^{+\infty} dV V^2 \sum_{\ell} \exp[-\beta(E_\ell + pV)] = \frac{(kT)^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial p^2} \quad (\text{VI.14})$$

Lấy đạo hàm của biểu thức (VI.13) theo p, ta có

$$\Delta V = \left[\overline{V^2} - \bar{V}^2 \right]^{1/2} = \left[-kT \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.15})$$

• Áp dụng cho hệ khí lý tưởng

Từ phương trình trạng thái

$$pV = NkT \quad (\text{VI.16})$$

của khí lý tưởng, áp dụng công thức (VI.15) cho ta kết quả sau:

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (\text{VI.17})$$

VI.A.3 Thăng giáng cục bộ của mật độ

Trong thực tế, người ta thường chú ý đến sự thăng giáng thống kê của mật độ hạt cục bộ trong thể tích V , được định nghĩa bởi

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (\text{VI.18})$$

Thăng giáng đại lượng ρ có thể được tính bởi phương pháp của phần VI.A.1, tức là giữ thể tích V xác định, cho ta kết quả:

$$\boxed{\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta N}{N} = \left[-\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right]^{1/2}} \quad (\text{VI.19})$$

hoặc bởi phương pháp cho số hạt N xác định như trong phần VI.A.2:

$$\boxed{\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta V}{V} = \left[-\frac{kT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \right]^{1/2}} \quad (\text{VI.20})$$

Hai kết quả trên đương nhiên phải tương đương, vì thực tế ta có hệ thức:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (\text{VI.21})$$

Thật vậy, một mặt, ta có:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \quad (\text{VI.22})$$

mặt khác: $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \quad (\text{VI.23})$

Nhưng vì năng lượng tự do F là đại lượng cộng tính:

$$F(T, V, N) = N \cdot f\left(T, \frac{V}{N}\right),$$

nên:

$$\frac{\partial F}{\partial N} = f\left(T, \frac{V}{N}\right) - \frac{V}{N} \frac{\partial f}{\partial (V/N)}\left(T, \frac{V}{N}\right),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \frac{V^2}{N^3} \frac{\partial^2 f}{\partial (V/N)^2}.$$

Tương tự ta cũng có:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} &= \frac{1}{N} \frac{\partial^2 f}{\partial (V/N)^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} &= \frac{V^2}{N^2} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}.\end{aligned}$$

So sánh biểu thức trên với (VI.22) và (VI.23), ta tìm được (VI.21). \square

VI.B Thăng giáng của năng lượng

VI.B.1 Sự tương hợp giữa năng lượng và thể tích

Để đánh giá được những thăng giáng thống kê của năng lượng, ta có thể sử dụng một trong hai phương pháp: hoặc ta xác định thể tích V của hệ nhỏ S , là một phần của hệ \mathcal{S} , hoặc ta cho số hạt N có giá trị định trước. Dĩ nhiên là hai phương pháp đều dẫn đến cùng một hệ quả vật lý cho năng lượng.

Ở đây, ta sẽ dùng phương pháp thứ hai, cho xác định số hạt N . Khi này, ta có tập hợp T - p , và phân bố thông kê của các trạng thái vi mô được xác định bởi hệ thức (VI.11). Để tính được thăng giáng của năng lượng E , đương nhiên ta sẽ phải xét đến mối tương liên giữa E và V , xác định bởi:

$$\overline{\Delta E \Delta V} = (\overline{E} - \overline{E})(\overline{V} - \overline{V}), \quad (\text{VI.24})$$

Ta dễ dàng tìm được là

$$\overline{\Delta E \Delta V} = \overline{E \cdot V} - \overline{E} \cdot \overline{V}. \quad (\text{VI.25})$$

Để có kết quả đánh giá mối tương quan trên, ta đi tính giá trị trung bình của đại lượng $V(E+pV)$:

$$\overline{V(E+pV)} = \frac{1}{Z} \int_0^{+\infty} dV \sum_{(\ell)} V(E_\ell + pV) \exp[-\beta(E_\ell + pV)]. \quad (\text{VI.26})$$

với Z được tính bởi hệ thức (VI.12).

Ta có thể thấy rằng như vậy:

$$\overline{V(E+pV)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial p} \right]. \quad (\text{VI.27})$$

Mặt khác từ hệ thức tính \overline{V} ở (VI.13), ta có

$$\frac{\partial \overline{V}}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right] + \frac{1}{\beta Z^2} \frac{\partial Z}{\partial p} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (\text{VI.28})$$

Vậy:

$$\overline{V(E+pV)} - \overline{V}(\overline{E} + p\overline{V}) = -\frac{\partial \overline{V}}{\partial \beta} kT^2 \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (\text{VI.29})$$

Và từ hệ thức tính ΔV đã có (VI.15), ta có hệ thức cho thấy sự tương quan giữa năng lượng và thể tích:

$$\overline{\Delta E \Delta V} = kT \left[T \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T} \right)_{p,N} + p \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial p} \right)_{T,N} \right]. \quad (\text{VI.30})$$

VI.B.2 Thăng giáng năng lượng theo C_p

Để tính được thăng giáng của năng lượng, ta bắt đầu bằng cách tính thăng giáng của đại lượng $E + pV = H$ là entalpi của hệ. Ta có:

$$\overline{E} + p\overline{V} = \frac{1}{Z} \int_0^{+\infty} dV \sum_{(\ell)} (E_\ell + pV) \exp[-\beta(E_\ell + pV)] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (\text{VI.31})$$

và

$$\overline{(E + pV)^2} = \frac{1}{Z} \int_0^{+\infty} dV \sum_{(\ell)} (E_\ell + pV)^2 \exp[-\beta(E_\ell + pV)] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (\text{VI.32})$$

Như vậy:

$$\Delta H = \Delta(E + pV) = \left[-\frac{\partial(\bar{E} + p\bar{V})}{\partial \beta} \right]^{1/2} = \left[kT^2 \left(\frac{\partial(\bar{E} + p\bar{V})}{\partial T} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.33})$$

Mặt khác, nhớ lại rằng *nhật dung đẳng áp* C_p có thể được tính bởi:

$$\delta Q = d(\bar{E} + p\bar{V}) = C_p dT. \quad (\text{VI.34})$$

(Thật vậy, từ

$$dE = \delta Q + \delta W,$$

ta có

$$\delta Q = dE - pd\bar{V}$$

vì

$$\delta W = -pd\bar{V}.$$

Mặt khác, ta lại có

$$\delta Q = dE + pdV,$$

nên ta tìm được hệ thức (VI.34) ở trên. □)

Vậy:

$$\Delta H = \Delta(E + pV) = [kT^2 C_p]^{1/2} \quad (\text{VI.35})$$

Nhưng đồng thời, ta có

$$\begin{aligned} [\Delta(E + pV)]^2 &= \overline{(E + pV)^2} - (\bar{E} + p\bar{V})^2 \\ &= (\Delta E)^2 + (p\Delta V)^2 + 2p(\overline{E\bar{V}} - \bar{E}\bar{V}), \end{aligned} \quad (\text{VI.36})$$

do định nghĩa.

Vậy từ biểu thức (VI.35) ở trên và từ (VI.15) tính ΔV , ta suy ra được công thức để tính độ thăng giáng của năng lượng theo nhiệt dung đẳng áp C_p :

$$(\Delta E)^2 = kT^2 \left[C_p - \frac{p^2}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} - 2p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \right] \quad (\text{VI.37})$$

VI.B.2 Thăng giáng của năng lượng theo C_v

Để có thể tính $(\Delta E)^2$ theo nhiệt dung riêng đẳng tích C_v thay vì theo C_p như ở công thức (VI.37) ở trên, ta đi tìm hệ thức giữa C_p và C_v . Muốn vậy từ nhận xét rằng các vi phân của năng lượng và entalpi có dạng tổng quát

$$dE = TdS - pdV + \mu dN,$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN,$$

ta suy ra được là

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{VI.38})$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (\text{VI.39})$$

Ta thực hiện phép biến đổi của hàm S:

$$S = S(T, p, N) = S(T, V(T, p, N), N)$$

vì V là hàm của các biến T, p và N thông qua phương trình trạng thái. Vậy:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} .$$

Và như vậy, ta thu được *hệ thức Mayer*:

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} . \quad (\text{VI.40})$$

Mặt khác, từ phương trình trạng thái, ta có

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} . \quad (\text{VI.41})$$

Hệ thức Mayer trở thành:

$$C_p = C_v - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}^2 \quad (\text{VI.42})$$

Cuối cùng ta tính được $(\Delta E)^2$ theo C_v bằng cách thế C_p trong (VI.37) bằng hệ thức tính C_p ở (VI.42):

$$(\Delta E)^2 = kT^2 \left\{ C_v - T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} - \frac{p}{T} \right]^2 \right\} \quad (\text{VI.43})$$

• *Áp dụng cho hệ khí lý tưởng*

Trong trường hợp ta xét là hệ vật lý khí lý tưởng, từ phương trình trạng thái

$$PV = NkT ,$$

ta có

$$\Delta E = [kT^2 C_v]^{1/2} . \quad (\text{VI.44})$$

Thật ra, hệ thức đơn giản trên liên quan đến điều hiển nhiên là thăng giáng của năng lượng và của thể tích của hệ khí lý tưởng là không có tương quan

$$\overline{\Delta E \Delta V} = 0 . \quad (\text{VI.45})$$

VI.C Thăng giáng của nhiệt độ

Trong thực tế, sự thăng giáng của năng lượng không được đo trực tiếp, mà nhiệt độ là đại lượng được đo bằng nhiệt kế; năng lượng trung bình \bar{E} và thể tích trung bình \bar{V} của hệ (cũng là các giá trị cái nhiên nhất) có mối quan hệ với nhiệt độ của hệ.

Vì như vậy, nhiệt độ T của hệ S là hàm theo E và V nên

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V \delta E + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \delta V . \quad (\text{VI.46})$$

Nhưng ta lại có

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{(\partial E / \partial T)_V} = \frac{1}{C_v} . \quad (\text{VI.47})$$

và do

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{E,N} &= \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p \right] = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \right], \end{aligned}$$

nên

$$\delta T = \frac{1}{C_V} \left[\delta E + p \delta V - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \delta V \right]. \quad (\text{VI.48})$$

Và như vậy:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta T)^2} = \overline{(\delta T)^2} &= \frac{1}{C_V^2} \left[\overline{(\delta E + p \delta V)^2} + T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}^2 \overline{(\delta V)^2} \right. \\ &\quad \left. - 2T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \overline{\delta V (\delta E + p \delta V)} \right]. \quad (\text{VI.49}) \end{aligned}$$

Độ tương quan giữa nhiệt độ và thể tích được đánh giá bởi:

$$\overline{\delta T \delta V} = \frac{1}{C_V} \left[\overline{(\delta E + p \delta V) \delta V} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \overline{(\delta V)^2} \right], \quad (\text{VI.50})$$

Thực ra, bằng cách thay biểu thức (VI.50) ở trên bằng các đại lượng

$$\overline{(\delta V)^2} = \overline{(\Delta V)^2} = \left[-kT \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_{T,N} \right]^{1/2},$$

$$\text{và} \quad \overline{V(E + pV)} - \bar{V}(\bar{E} + p\bar{V}) = -\frac{\partial \bar{V}}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_{V,N},$$

mà ta đã thấy ở (VI.15) và (VI.29), ta có:

$$\overline{\delta T \delta V} = \frac{kT^2}{C_V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \right] = 0. \quad (\text{VI.51})$$

(Theo kết quả ta đã có ở (VI.41)).

Điều này chứng tỏ rằng thăng giáng của nhiệt độ và của thể tích là không tương quan.

Mặt khác trong hệ thức (VI.49), ta thấy các giá trị ΔV , $\Delta(E + pV)$ và $\overline{V(E + pV)} - \bar{V}(\bar{E} + p\bar{V})$ đã được tính ở (VI.15), (VI.33), và (VI.29), ta có

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V^2} \left\{ C_p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) + 2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{p,N} \right] \right\}.$$

Sử dụng các biểu thức (VI.41) và (VI.42), ta có được kết quả đơn giản sau

$$\Delta T = \left[\frac{kT^2}{C_V} \right]^{1/2}. \quad (\text{VI.52})$$

Nhớ lại rằng đối với hệ số có số hạt N đủ lớn, C_V tỉ lệ với N , ta lại có được

$$\boxed{\frac{\Delta T}{T} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (\text{VI.53})$$

BÀI TẬP

BT VI.1 Chứng minh hệ thức Mayer (VI.40):

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} .$$

BT VI.2 Chứng minh rằng từ phương trình trạng thái, ta có hệ thức (VI.41):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} .$$

Chương VII

ỨNG DỤNG PHÂN BỐ CHÍNH TẮC TRONG MÔI TRƯỜNG ION HÓA

VII.A Các khái niệm cơ bản

VII.B Mô phỏng trong vật lý thống kê

VII.C Plasma liên kết mạnh

VII.D Plasma liên kết yếu

Ta sẽ dành nội dung chương này cho việc khảo sát ứng dụng của vật lý thống kê nói chung và phân bố chính tắc nói riêng trong môi trường plasma. Đồng thời, độc giả cũng sẽ được giới thiệu để tiếp cận với một lĩnh vực có những bước tiến mạnh mẽ trong thời gian gần đây, đó là việc sử dụng máy tính tốc độ cao trong việc nghiên cứu một số vấn đề vật lý, đặc biệt là vật lý thống kê

VII.A Các khái niệm cơ bản

VII.A.1 Mô hình plasma một thành phần

Trong chương này ta chỉ xét *plasma một thành phần* (OCP_ One Component Plasma), tức là một hệ thống kê gồm một loại những ion tích điện dương chuyển động trong một "biển" các hạt electron. Như vậy, tuy các ion tương tác nhau bởi lực Coulomb, nhưng toàn bộ hệ vẫn ổn định vì sự trung hòa điện do các electron.

Ta cũng giả sử rằng hệ các ion trên có thể được mô tả tương đối chính xác bởi cơ học thống kê cổ điển (plasma không suy biến), và ở trạng thái cân bằng. Các quá trình tái hợp giữa các ion và electron xem như không đáng kể và như vậy, hệ plasma trên ở phân bố chính tắc, có số hạt N xác định, cũng như thể tích V của bình chứa và nhiệt độ T của hệ điều nhiệt.

Các plasma thường được phân loại ra làm *plasma liên kết mạnh* (strongly coupled plasma) hoặc *plasma liên kết yếu* (weakly coupled plasma) tùy theo tỷ số giữa thế năng tương tác Coulomb với năng lượng chuyển động nhiệt. Để thấy rõ điều này, người ta đưa vào khái niệm *khối cầu ion* như sau: Xét một ion bất kỳ của plasma, có điện tích Ze , và tạo ra một khối cầu chứa các điện tích âm vừa đúng để trung hòa điện tích dương của ion trên. Như vậy, nếu ta gọi $\rho = \frac{N}{V}$ là mật độ ion của khối plasma đang xét, bán kính của khối cầu ion được tính

$$a = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}. \quad (\text{VII.1})$$

(Tương tự với định nghĩa của khối cầu Wigner-Seitz sử dụng trong vật lý chất rắn).

Trong vật lý plasma, năng lượng chuyển động nhiệt trung bình thường được quy ước bằng kT . *Tham số tương liên* của plasma được định nghĩa:

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2}{akT}, \quad (\text{VII.2a})$$

tức là tỉ số giữa năng lượng tương tác Coulomb trung bình với năng lượng chuyển động nhiệt trung bình.

Ta có thể thấy rằng khi $\Gamma \gg 1$, tức là năng lượng Coulomb rất lớn hơn năng lượng chuyển động nhiệt, trạng thái plasma gần với trạng thái rắn. Ngược lại, nếu $\Gamma \ll 1$, chuyển động nhiệt hỗn loạn chiếm ưu thế; plasma ở trạng thái của khí lý tưởng. Còn khi Γ có giá trị trung gian, tính chất của plasma là tính chất của lưu chất. Như vậy, tùy theo giá trị của tham số tương liên mà các đại lượng nhiệt động học của plasma sẽ được tính theo chất rắn, lưu chất hay khí lý tưởng.

Ta cũng có công thức tính trực tiếp đại lượng Γ theo nhiệt độ và mật độ của plasma như sau:

$$\Gamma = 2,69 \times 10^{-5} Z^2 \left[\frac{\rho}{10^{12} (\text{cm}^{-3})} \right]^{1/3} \left[\frac{T}{10^6 \text{K}} \right]^{-1}. \quad (\text{VII.2b})$$

Ta thấy rằng đối với plasma có $Z = 1$ (như ion H^+ chẳng hạn), để có $\Gamma \cong 1$, ta phải có mật độ ion là 10^{26}cm^{-3} nếu nhiệt độ $T \cong 10^6 \text{K}$.

Đối với những plasma phóng điện khí trong phòng thí nghiệm, plasma trong phản ứng hạt nhân có điều khiển, ta có $\Gamma \cong 10^{-3} - 10^{-5}$, tức là plasma liên kết yếu. Ngược lại, các plasma hình thành trong các sao lùn trắng, trong sao nơtron là các plasma liên kết mạnh, vì khi này, giá trị của Γ ở trong khoảng 10-100.

Cũng nên biết rằng các phép tính phân tích kết quả mô phỏng Monte-Carlo gần đây nhất là vào năm 2000 cho thấy rằng ở giá trị $\Gamma_m = 175$, có sự chuyển pha lỏng-rắn, tức là plasma chuyển từ trạng thái lưu chất sang trạng thái kết tinh, và đồng thời ở giá trị $\Gamma_c = 1,75$, hiệu ứng trật tự địa phương bắt đầu xuất hiện.

Trước khi giới thiệu các khái niệm quan trọng được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu plasma một thành phần, ta viết ra dưới đây dạng thế năng toàn phần của hệ:

$$U = (Ze)^2 \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq i, j \leq N \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \rho^2 \int_V \frac{d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - \rho \sum_{i=1}^N \int_V \frac{d\vec{r}}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \right] \quad (\text{VII.3})$$

trong đó \vec{R}_i là vectơ vị trí thứ i , \vec{r} là vectơ vị trí của electron (xem như phân bố liên tục) ở trong thể tích nguyên tố $d\vec{r}$, ρ là mật độ ion.

Ta thấy rõ rằng ở vế phải của phương trình trên, số hạng thứ nhất trong ngoặc vuông chỉ ra thế năng tương tác giữa các ion dương có điện tích Ze , số hạng thứ nhì biểu hiện thế năng tương tác electron-electron, dấu tích phân chứng tỏ rằng các electron được phân bố liên tục trong thể tích V , và số hạng cuối cùng để tính đến tương tác ion-electron.

VII.A.2 Hàm phân bố xuyên tâm

Trong nhiều vấn đề được nghiên cứu trong vật lý lưu chất, như vật lý nguyên tử trong plasma, ta cần phải biết tương tác giữa một ion và các ion kế cận, điều này được phản ánh qua giá trị của *hàm phân bố xuyên tâm* (radial distribution function), mà ta sẽ xét định nghĩa và các tính chất cơ bản sau đây.

Nếu gọi $u(r_{ij})$ là thế năng tương tác giữa hai ion i và j trong N ion của plasma, thế năng toàn phần của hệ là

$$U \equiv U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \quad (\text{VII.4})$$

Xác suất để ion 1 ở trong $d\vec{r}_1$ tại vị trí \vec{r}_1, \dots , ion N ở trong $d\vec{r}_N$ tại vị trí \vec{r}_N không phụ thuộc vào vận tốc của mỗi hạt nên được tính

$$\frac{1}{Q} e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (\text{VII.5})$$

trong đó Q là tích phân cấu hình được định nghĩa bởi

$$Q = \int_V e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N.$$

Như vậy, xác suất để ion 1 ở trong $d\vec{r}_1$ tại \vec{r}_1, \dots , ion n ở trong $d\vec{r}_n$ tại \vec{r}_n là

$$\begin{aligned} P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n &= \frac{1}{Q} \left(\int_V e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \\ \rightarrow P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \frac{1}{Q} \int_V e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N. \end{aligned} \quad (\text{VII.6})$$

Đồng thời, nếu ta gọi $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$ là xác suất để có một ion nào đó (không nhất thiết là ion 1) ở trong $d\vec{r}_1$ tại \vec{r}_1, \dots , để một ion khác ở trong $d\vec{r}_n$ tại \vec{r}_n , thì vì có N khả năng để ion ở trong $d\vec{r}_1$, N-1 khả năng để cho $d\vec{r}_2, \dots$, và N-n+1 khả năng cho $d\vec{r}_n$, tức là tất cả có

$$N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}$$

khả năng, nên

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Q} \int_V e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N. \quad (\text{VII.7a})$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (\text{VII.7b})$$

Chú ý rằng từ định nghĩa tổng quát trên, thì $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$ là xác suất để một trong những ion ở trong $d\vec{r}_1$ và vì mọi điểm \vec{r}_1 trong thể tích V là tương đương (tức là $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$ độc lập đối với \vec{r}_1) nên

$$\frac{1}{V} \int_V \rho^{(1)} d\vec{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho. \quad (\text{VII.8})$$

Ta đưa vào khái niệm hàm phân bố xuyên tâm từ nhận xét rằng $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ là xác suất để một ion ở trong $d\vec{r}_1$ và một ion khác ở trong $d\vec{r}_2$, và vì $\rho^{(2)}$ chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r_{12} nên

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(r_{12}),$$

và

$$\int_V \rho^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = V \int_V \rho^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} = N(N-1). \quad (\text{VII.9})$$

Vì phân bố các ion trong plasma là hoàn toàn ngẫu nhiên, xác suất để ion 1 ở trong $d\vec{r}_1, \dots$, ion n ở trong $d\vec{r}_n$ là

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}_1}{V} \cdot \frac{d\vec{r}_2}{V} \dots \frac{d\vec{r}_n}{V} &= P^{(n)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \\ \Leftrightarrow P^{(n)} &= \frac{1}{V^n} \end{aligned}$$

Từ (VII.7b), ta suy ra

$$\rho^{(n)} = \frac{1}{V^n} \frac{N!}{(N-n)!} = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} \quad (\text{VII.10})$$

Vậy:

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (\text{VII.11a})$$

$$\rho^{(2)} = \frac{N(N-1)}{V^2} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (\text{VII.11b})$$

Nếu xác suất để ion 1 ở trong $d\vec{r}_1$ độc lập với xác suất để ion 2 ở trong $d\vec{r}_2$, ta có xác suất để một ion ở trong $d\vec{r}_1$ và một ion khác ở trong $d\vec{r}_2$ là

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= [\rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1] [\rho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2] \\ \Rightarrow \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) . \end{aligned}$$

Như vậy, khi có sự tương quan giữa một ion này và một ion khác, ta phải viết

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{VII.12})$$

Từ (VII.11a), ta có

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{VII.13})$$

So sánh với (VII.7b), ta có

$$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{\rho^2} \frac{1}{Q} \int e^{-\beta U} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{VII.14})$$

Và cuối cùng, ta thu được biểu thức của hàm phân bố xuyên tâm:

$$\rho^2 g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{Q} \int e^{-\beta U} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{VII.15})$$

Với N đủ lớn, ta sẽ có

$$g(r_{12}) = \frac{V^2}{Q} \int e^{-\beta U} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N , \quad (\text{VII.16})$$

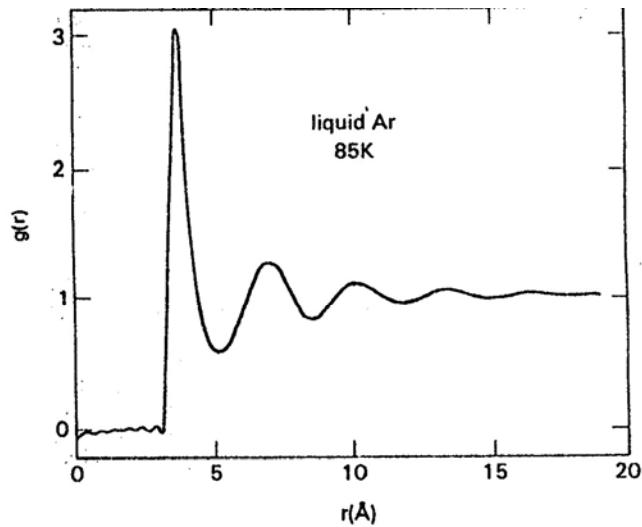
và vì thế năng toàn phần U có dạng (VII.4), tức là tổng thế năng tương tác cặp, ta có thể đặt thành thừa số $e^{-\beta U_{12}}$ trong tích phân trên. Đồng thời, với giả thiết rằng có thể bỏ qua sự phụ thuộc các số hạng u_{1i} và u_{2j} , với $i, j > 2$, thì

$$g(r_{12}) \propto e^{-\beta u_{12}}$$

Bằng cách chuẩn hoá xác suất $g(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) d^3 r_2 / V$ ta có được:

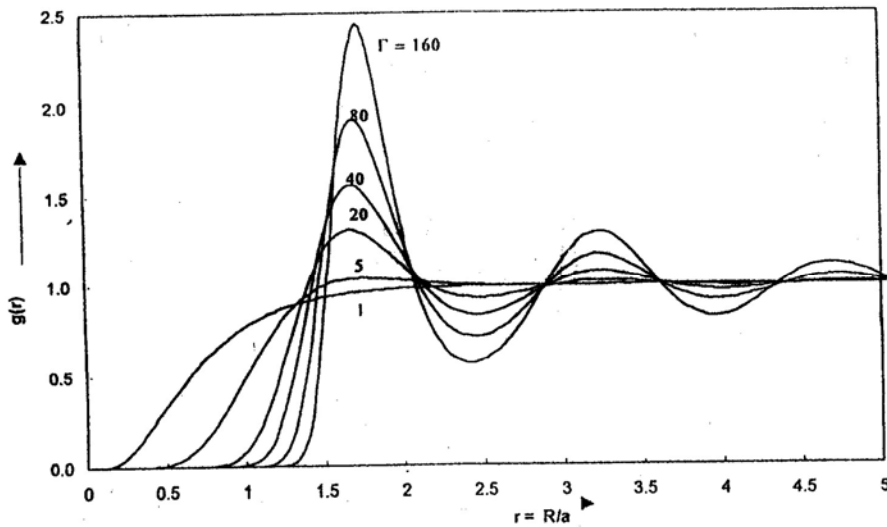
$$g(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = e^{-\beta u_{12}} . \quad (\text{VII.17})$$

Sự hiểu biết các giá trị của hàm phân bố xuyên tâm đóng vai trò quan trọng trong việc khảo sát thống kê của plasma, vì một phần là hàm này (cùng với trung bình của phần dư của năng lượng tự do) là đại lượng được tính toán trực tiếp bởi phương pháp Monte Carlo, mà ta sẽ đề cập trong phần VII.B tiếp theo sau, hoặc nếu không, trong vật lý lưu chất, $g(r)$ có thể đo trực tiếp từ những thí nghiệm tán xạ neutron. Hơn nữa, các tính chất nhiệt động lực đều có thể tính được từ những tích phân tính trên hàm $g(r)$ này .



H.VII.1

Ta có thể nhận xét tính chất của sự phân bố của các hạt trong chất lỏng qua sự biến thiên của $g(r)$ theo r của hàm phân bố xuyên tâm thu được từ kết quả của thí nghiệm tán xạ neutron trên argon ở thể lỏng: các cực trị nhọn chỉ ra vị trí của các hạt kế cận. Đương nhiên rằng $g(r) \rightarrow 0$ khi $r \rightarrow 0$ vì khi đó, lực đẩy giữa các hạt (ở đây là lực van der Waals) đủ lớn để không tìm thấy một hạt nào ở rất gần hạt đang xét. Ta cũng có nhận xét tương tự cho các “thí nghiệm” trên máy tính gần đây của phương pháp Monte Carlo cho các plasma một thành phần. Kết quả trên cung cấp bởi các tác giả Dewitt *et al* vào năm 1998.



H.VII.2

Qua hình H.VII.2, ta thấy rằng các cực trị càng lớn khi Γ tăng, điều này có ý nghĩa rằng đối với những plasma có tham số tương liên lớn, sự ổn định của các vị trí của các ion kế cận càng lớn; plasma có tính chất gần vật rắn hơn, như ta đã nhận xét ở phần VII.A.1

VII.A.3 Thế màn chắn . Định lý Widom

Để tính đến tương tác của các ion khác và cả của các electron trong plasma ta phải thay thế u_{12} trong biểu thức (VII.17) bằng *thế năng hiệu dụng*

$$V(R) = \frac{(Ze)^2}{R} - H(R) , \quad (\text{VII.18})$$

Trong đó $\frac{(Ze)^2}{R}$ là thế năng tương tác Coulomb giữa hai ion cách nhau một khoảng R và $H(R)$ biểu thị độ giảm của thế năng trên do môi trường bên ngoài của hai ion đang xét này. Như vậy $V(R)$ là “thế năng lực trung bình” và $H(R)$ là *thế màn chắn*:

$$g(R) = e^{-\beta V(R)} . \quad (\text{VII.19})$$

Cần biết rằng thế màn chắn $H(R)$ đóng vai trò rất quan trọng trong mọi ngành vật lý mỗi khi phải tính đến tác dụng của mật độ lên các hiện tượng vật lý. Trong nghiên cứu về vật lý plasma của vật lý thiên văn chẳng hạn, thế màn chắn đặc trưng cho độ hạ của rào thế Coulomb giữa hai ion. Nếu gọi h_0 là tỉ số

$$h_0 = \frac{H(0)}{(Ze)^2 / a} , \quad (\text{VII.20})$$

thì trong những phản ứng hạt nhân, chính thế màn chắn đã dẫn đến *thừa số khuếch đại*:

$$A = e^{-\Gamma h_0} . \quad (\text{VII.21})$$

($H(0)$ là kí hiệu của thế màn chắn ở khoảng cách tính theo khoảng cách hạt nhân).

Nếu ta biểu thị chiều dài và năng lượng theo đơn vị của a , là bán kính khối cầu ion và $(Ze)^2 / a$, và ký hiệu $r = \frac{R}{a}$, ta sẽ thu được biểu thức liên lạc giữa thế màn chắn và hàm phân bố xuyên tâm thường được dùng sau đây:

$$g(r) = \exp \left[-\Gamma \left(\frac{1}{r} - H(r) \right) \right] , \quad (\text{VII.22a})$$

$$\boxed{H(r) = \frac{1}{r} + \frac{1}{\Gamma} \ln g(r)} \quad (\text{VII.22b})$$

Từ hệ thức trên, ta có thể nhận xét rằng nếu $H(r) \rightarrow \frac{1}{r}$, ta có $V(r) \rightarrow 0$ và $g(r) \rightarrow 1$: ta nói rằng hiệu ứng màn chắn là hoàn toàn.

Vào năm 1963, một tính chất quan trọng xác định dạng của thế màn chắn trong lưu chất đã được Widom phát biểu, được gọi là *định lý Widom*, như sau:

“*Trong lưu chất hay trong mạng tinh thể, thế màn chắn là hàm chắn theo khoảng cách giữa hai ion hay hai nguyên tử và trong vùng bán kính hội tụ, được biểu thị bởi một đa thức luân phiên đổi dấu*”.

Cần chú ý rằng định lý trên được chứng minh lần đầu với lưu chất bởi Widom, và cho thể rắn bởi một công trình gần đây (xem tài liệu tham khảo [12, 13]).

Như vậy, biểu thức của thế màn chắn được viết:

$$H(r) = h_0 - h_1 r^2 + h_2 r^4 - \dots + (-1)^i h_i r^{2i}$$

$$\boxed{H(r) = \sum_{i \geq 0} (-1)^i h_i r^{2i}} . \quad (\text{VIII.23})$$

Như trong phần trên đã được đề cập đến, $h_0 = \lim_{r \rightarrow 0} H(r)$ là số khuếch đại khi có sự tổng hợp của hai hạt nhân nguyên tử. Hệ số tiếp theo h_1 của đa thức (VII.23) đã được chứng minh bởi Jancovici

(1977), có giá trị chính xác bằng 0,25. Các hệ số còn lại sẽ phụ thuộc trạng thái của plasma là liên kết mạnh hay liên kết yếu, tức là ở trạng thái cô đặc (tinh thể) hoặc ở thể lưu chất. Ta sẽ xét chi tiết hơn đặc tính này trong hai phần cuối VII.C và VII.D của chương.

VII.A.4 Tính chất nhiệt động lực của plasma một thành phần

Hệ plasma một thành phần là hệ chính tắc có hàm tổng thống kê:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta(K+V)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_N \quad (\text{VII.24})$$

trong đó, K là tổng động năng của hệ. Như vậy, ta có thể viết:

$$Z = Z^0 Q, \quad (\text{VII.25})$$

với Z^0 là hàm tổng thống kê của khí lý tưởng:

$$Z^0 = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta K} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{3N/2} \quad (\text{VII.26})$$

như ta đã tính ở chương III, và Q là tích phân cấu hình đã được định nghĩa ở trên:

$$Q = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta V} d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_N. \quad (\text{VII.27})$$

Từ công thức tính năng lượng tự do của hệ:

$$F = -kT \ln Z, \quad (\text{VII.28})$$

và do cộng tính của đại lượng này, ta có thể phân tích đại lượng F thành hai phần: một phần là năng lượng tự do F_0 của khí lý tưởng, và phần thứ nhì phát sinh từ tương tác Coulomb F_{ex} :

$$F = F_0 + F_{ex}. \quad (\text{VII.29})$$

Đồng thời, với nhận xét rằng tích phân cấu hình Q chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ $T = 1/k\beta$ và mật độ ρ thông qua tham số tương liên Γ ở giới hạn nhiệt động lực: $V \rightarrow \infty$ và $N \rightarrow \infty$ (trong khi $\rho = \frac{N}{V} = \text{const}$), ta có thể viết:

$$Q = e^{-Nf(\Gamma)}. \quad (\text{VII.30})$$

Như vậy, $f(\Gamma) = \frac{F_{ex}}{NkT}$, phần dư của năng lượng tự do đối với ion tính theo đơn vị năng lượng kT ,

chỉ còn phụ thuộc vào Γ . Điều này cho phép ta các công thức đơn giản để tính các đại lượng nhiệt động học của hệ, ví dụ như áp suất, năng lượng toàn phần, nhiệt dung đẳng tích:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = p_0 \left[1 + \frac{1}{3} \Gamma \frac{d}{d\Gamma} f(\Gamma) \right], \quad (\text{VII.31a})$$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = E_0 \left[1 + \frac{2}{3} \Gamma \frac{d}{d\Gamma} f(\Gamma) \right], \quad (\text{VII.31b})$$

$$C_v = -\frac{\partial E}{\partial T} = C_{v,0} \left[1 - \Gamma^2 \frac{d^2}{d\Gamma^2} f(\Gamma) \right], \quad (\text{VII.31c})$$

trong đó, p_0 , E_0 , và $C_{v,0}$ là các đại lượng tương ứng với khí lý tưởng:

$$p_0 = \frac{\rho}{\beta}, \quad (\text{VII.32a})$$

$$E_0 = \frac{3N}{2\beta}, \quad (\text{VII.32b})$$

$$C_{v,0} = \frac{3Nk}{2} \quad (\text{VII.32c})$$

Vì các phép mô phỏng trên máy tính sẽ trực tiếp cho ta đại lượng:

$$u = \frac{E - E_0}{NkT}, \quad (\text{VII.33})$$

là phần dư của năng lượng đối với mỗi ion tính theo đơn vị năng lượng kT , nên ta có thể tính được:

$$f(\Gamma) = f(\Gamma_1) + \int_{\Gamma_1}^{\Gamma} \frac{u(\Gamma')}{\Gamma'} d\Gamma', \quad (\text{VII.34})$$

trong đó Γ_1 thường được chọn bằng đơn vị, là giá trị phân biệt giữa plasma liên kết mạnh và plasma liên kết yếu.

Ta cũng suy ra được biểu thức liên hệ giữa u và hàm phân bố xuyên tâm

$$u = \frac{1}{2} \Gamma \int_0^{+\infty} \frac{1}{r} [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr. \quad (\text{VII.35})$$

VII.B Mô phỏng trong vật lý thống kê

VII.B.1 Mở đầu

Sự phát triển của phương pháp mô phỏng chỉ mới gần đây, vì được gắn liền với sự phát triển của các máy tính lớn. Các thử nghiệm đầu tiên được thực hiện thành công bởi Uhlam và Teller tại Los Alamos vào những năm bốn mươi của thế kỷ trước. Tại đây các giá trị của hàm phân bố xuyên tâm của một lưu chất gồm những khối cầu cứng hai chiều đã được tính trên máy tính đầu tiên trên thế giới. Ta sẽ giới thiệu sơ lược hai phương pháp mô phỏng thông dụng nhất hiện nay là phương pháp *Động học phân tử* (Molecular Dynamics) và phương pháp *Monte-Carlo*, và các phương pháp *phương trình tích phân* đã cho một số kết quả trong việc nghiên cứu tính chất thống kê của plasma một thành phần.

VII.B.2 Phương pháp Động học Phân Tử

Trong phương pháp này, người ta xét trực tiếp hệ nhiều hạt tương tác nhau bằng cách giải các phương trình chuyển động: xét một môi trường được mô tả bởi một hàm Hamilton, ví dụ một lưu chất gồm các phân tử tương tác nhau theo một thế năng nào đó, ta xuất phát từ một *cấu hình* đầu tiên (phân bố các phân tử trong không gian) và một phân bố của các vận tốc. Hệ được đặc trưng trong trạng thái vi chính tắc, tức là gồm N hạt chiếm thể tích V , cô lập với bên ngoài, và như vậy có năng lượng được bảo toàn.

Ở mỗi bước của phép mô phỏng, ta tính các vị trí và vận tốc mới của các hạt nhờ các phương trình chuyển động Newton và các lực tác dụng lên một hạt do các hạt còn lại của hệ. Như vậy vấn đề là giải các phương trình vi phân với điều kiện ban đầu

Cụ thể hơn, đối với hệ gồm N hạt có khối lượng m trong thể tích V với điều kiện biên, ta phải giải 3N phương trình chuyển động liên kết (N có độ lớn khoảng $10^2 - 10^4$). Hệ thống các phương trình vi phân được thay thế bởi các phương trình rời rạc với mốc thời gian xác định Δt . Phương pháp tích phân đơn giản nhất dựa trên cơ sở của khai triển Taylor của vị trí của một hạt ở các thời điểm $t + \Delta t$ và $t - \Delta t$ quanh vị trí của hạt ở thời điểm t. Như vậy ta có được thuật toán rất đơn giản:

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = 2\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{m} \sum_{j=1, j \neq i} \bar{F}_{ij}(t), \quad (\text{VII.36})$$

trong đó, $\bar{F}_{ij}(t)$ là lực của hạt j tác dụng lên hạt i tại thời điểm t. Sai số như vậy vào khoảng $(\Delta t)^4$.

Còn vận tốc của hạt i vào thời điểm t thì được tính

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\bar{r}_i(t + \Delta t) - \bar{r}_i(t - \Delta t)] \quad (\text{VII.37})$$

với sai số khoảng $(\Delta t)^3$

Và như vậy, các quỹ đạo của N hạt của hệ sẽ xác định được với một số lớn bước thời gian (khoảng $10^3 - 10^5$) và các biến số vi mô có giá trị trung bình theo thời gian.

Trở ngại của phương pháp này là các sai số tăng lên theo thời gian mô phỏng và làm sao để giữ được năng lượng không đổi. Hơn nữa, thời gian mỗi bước của mô phỏng phải đủ nhỏ so với chuyển động của các hạt, vào khoảng $10^{-14} - 10^{-12}$ s. Mặt khác, để có thể đặc trưng đầy đủ cho một trạng thái vĩ mô, sự mô phỏng phải kéo dài khoảng 10^{-6} s. Như vậy, cần phải thực hiện một số rất lớn các bước mô phỏng. Trong thực tế, ta thấy rằng cần phải có $3 \cdot 10^4$ đến $5 \cdot 10^4$ bước để có kết quả.

Tuy nhiên, mô phỏng Động học Phân Tử lại là phương pháp mô tả quá trình không cân bằng và như vậy cho phép tính các hệ số vận chuyển, điều mà phương pháp mô phỏng Monte-Carlo không thực hiện được.

VII.B.3 Phương pháp Monte Carlo

Khác với phương pháp Động học Phân Tử, mô phỏng Monte Carlo (Xem thêm Vấn đề I.B_Giới thiệu phương pháp Monte Carlo) dựa trên ý tưởng các tập hợp thống kê: xét một hệ vi mô ở trạng thái cân bằng mà ta muốn tính các tính chất, ta tạo ra một số rất lớn những hệ tương tự. Sau khi tính toán giá trị của các đại lượng mà ta muốn có, ta sẽ lấy giá trị trung bình trên tập hợp.

Như vậy, sau khi xác định một cấu hình ban đầu của hệ, ta sẽ phải làm phát sinh một dãy những cấu hình chọn lựa một cách ngẫu nhiên, tức là ta phải có một phần mềm cho ta các số ngẫu nhiên trên máy tính. Và ta phải có các vị trí của các hạt sao cho năng lượng của mỗi cấu hình được phân bố ngẫu nhiên. Nếu gọi M là số cấu hình toàn phần, giá trị trung bình của một đại lượng X xác định cho mỗi cấu hình được tính:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{k=1}^M X_k e^{-\beta E_k}}{\sum_{k=1}^M e^{-\beta E_k}}. \quad (\text{VII.38})$$

Trong thực tế, áp dụng hệ thức trên một cách đơn thuần sẽ dẫn đến khó khăn là mỗi cấu hình được tạo ra một cách ngẫu nhiên như vậy sẽ có năng lượng rất lớn và tức là có thừa số Boltzmann rất nhỏ. Thật vậy, xét một lưu chất chẳng hạn, nếu ta chọn tình cờ vị trí một hạt mà các hạt lại rất gần nhau nên ta thường sẽ có một giá trị rất lớn của năng lượng. Do đó vào những năm năm mươi của thế kỷ trước, Metropolis và Teller đã đề nghị một phương pháp hiệu quả hơn đó là không lấy các cấu hình

một cách ngẫu nhiên, nhưng theo một xác suất là hàm của năng lượng: $p(E_k)$. Như vậy, giá trị trung bình của hệ thức (VII.38) trở thành:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{k=1}^M X_k e^{-\beta E_k} \cdot \frac{1}{p(E_k)}}{\sum_{k=1}^M \frac{e^{-\beta E_k}}{p(E_k)}}. \quad (\text{VII.39})$$

Cách chọn hiển nhiên cho hàm p là tỉ lệ với xác suất xuất hiện các cấu hình ở trạng thái cân bằng, tức là tỉ lệ với thừa số Boltzmann của phân bố chính tắc $e^{-\beta E_k}$. Khi này giá trị trung bình $\langle X \rangle$ ở trên trở thành giá trị trung bình số học:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{k=1}^M X_k}{\sum_{k=1}^M 1} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M X_k \quad (\text{VII.40})$$

Phương pháp tính ở trên gọi là "*phép lấy mẫu quan trọng*" (importance sampling). Để có được một dãy các cấu hình sao cho sự phân bố tỉ lệ với thừa số Boltzmann, ta phải tạo ra một *chuỗi Markov* (Markov chain), tức là cấu hình thứ k chỉ phụ thuộc cấu hình thứ $k-1$ ngay trước đó mà không phụ thuộc các cấu hình thứ $k-2, k-3, \dots$

Ta thấy so sánh với phương pháp Động Học Phân Tử, mô phỏng Monte Carlo có những lợi điểm sau: quá trình thực hiện trên máy tính dễ dàng hơn, các kết quả có được có độ chính xác cao hơn, và hơn nữa, mô phỏng Monte Carlo có thể áp dụng cho các tập hợp thống kê chính tắc, chính tắc lớn, ... trong khi Động học Phân tử chỉ được sử dụng cho tập hợp vi chính tắc.

Thật vậy, thành công quan trọng của mô phỏng Monte Carlo là chỉ cần hệ có vài trăm hạt là đủ để cho được các giá trị của các đại lượng đặc trưng của hệ ở giới hạn nhiệt động học. Nói cách khác, với $N \cong 10^2$, thì sự phụ thuộc các giá trị trung bình thống kê vào số hạt là trở lên rất nhỏ.

Phương pháp mô phỏng Monte Carlo đã mang lại những kết quả rất quan trọng trong lĩnh vực plasma một thành phần trong những năm gần đây. Công trình đầu tiên vào năm 1966 được thực hiện bởi Brush và Teller cho mô hình plasma này ở thể lưu $0,05 \leq \Gamma \leq 100$. Gần mười năm sau, Hansen công bố các kết quả có độ chính xác cao hơn cũng cho plasma lưu chất: $1 \leq \Gamma \leq 160$, và sau đó cho plasma ở trạng thái rắn: $140 \leq \Gamma \leq 300$.

Cho đến những năm gần đây, vào cuối năm 1998, DeWitt *et al* đã thực hiện các mô phỏng Monte Carlo với độ chính xác rất cao, khoảng 10^{-3} cho hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$.

Cũng nên biết rằng, gần đây, các phép mô phỏng *Monte Carlo lượng tử* cũng đã được thử trên các máy tính tốc độ cao, ví dụ như bởi Otaga tại Nhật, mặc dù còn rất nhiều khó khăn quan trọng phải vượt qua.

VII.B.4 Các phương pháp số khác

Trong các phương pháp nổi tiếng sử dụng các phương trình tích phân để khảo sát các tính chất của plasma một thành phần như *phương trình Born-Green-Yvon (BGY)*, *phương trình Percus-Yevick (PY)*, hay *phương trình HyperNetted Chain*, phương pháp sau cùng tỏ ra hữu hiệu nhất. Ta có thể tóm tắt phương pháp HyperNetted Chain một cách sơ lược như sau:

Gọi $h(r) = g(r) - 1$ là *hàm phân bố xuyên tâm toàn phần*, ta có hệ thức sau

$$g(r) = \exp \left[-\frac{\Gamma}{r} + h(r) - c(r) \right], \quad (\text{VII.41a})$$

trong đó $c(r)$ gọi là *hàm tương liên trực tiếp*, liên hệ với $h(r)$ qua *hệ thức Ornstein-Zernike*:

$$h(r) = c(r) + \rho \int d\vec{r}' c|\vec{r} - \vec{r}'| h(\vec{r}'). \quad (\text{VII.41b})$$

Hai hệ thức (VII.41a) và (VII.41b) ở trên tạo thành tập kín mà ta có thể thực hiện các phép tính bởi bước lặp.

Nhưng khi ứng dụng cho plasma một thành phần, phương pháp HyperNetted Chain chỉ cho ta các giá trị chính xác của hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ ở các giá trị nhỏ của tham số tương liên: $\Gamma \leq 1$. Đối với những hệ plasma liên kết mạnh, phương pháp này cho ta kết quả khá sai lệch so với những mô phỏng Monte Carlo gần đây nhất. Do đó, để khảo sát các tính chất nhiệt động học của plasma một thành phần, ta sẽ chỉ dùng các số liệu cung cấp bởi phương pháp HyperNetted Chain đối với plasma liên kết yếu.

VII.C Plasma liên kết mạnh

Như ta đã thảo luận ở phần VII.A, thông thường, hệ plasma có tham số tương liên lớn hơn hay bằng đơn vị: $\Gamma \geq 1$, được gọi là plasma liên kết mạnh; tương tác Coulomb giữa các ion bắt đầu chiếm ưu thế so với chuyển động nhiệt hỗn loạn của các ion này. Nói cách khác, vị trí của các ion bắt đầu có trật tự hơn. Như trên hình VII.2, ta có thể thấy rằng khi $\Gamma \geq 1$, thì bắt đầu xuất hiện các cực trị của hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$, tức là xác suất tìm thấy một ion kế cận một ion nào đó ta xét tại một vị trí nào đó sẽ lớn hơn ở các vị trí khác, ta gọi đó là *trật tự địa phương*.

Nhắc lại rằng theo những tính toán gần đây thì giá trị của Γ tại đó plasma bắt đầu kết tinh là bằng 175. Như vậy, ta có thể hiểu rằng plasma liên kết mạnh là plasma có hiệu ứng trật tự địa phương xuất hiện, đặc trưng của chất lỏng, cho đến plasma ở trạng thái tinh thể.

Ta cũng đã biết rằng các tính chất nhiệt động lực của plasma có thể tính được từ giá trị của hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ trong khi hàm này có thể tính được từ thế màn chắn $H(r)$ theo hệ thức (VII.22a):

$$g(r) = \exp \left[-\Gamma \left(\frac{1}{r} - H(r) \right) \right].$$

Đồng thời, định lý Widom lại cho ta biết đối với chất lỏng, dạng của hàm $H(r)$ là đa thức bậc chẵn, có dấu luân phiên đổi theo bán kính rút gọn $r = R/a$ như hệ thức (VII.25) đã chỉ ra

$$H(r) = \sum_{i \geq 0} (-1)^i h_i r^{2i} = h_0 - h_1 r^2 + h_2 r^4 - h_3 r^6 + \dots,$$

nên ta sẽ tìm biểu thức cụ thể của $H(r)$, tức là xác định giá trị của các hệ số h_i đối với mỗi giá trị của tham số tương liên Γ .

Như vậy, để khảo sát thế màn chắn đối với plasma liên kết mạnh, ta sẽ xét biểu thức của thế này của plasma kết tinh $\Gamma \geq 175$ và plasma ở thể lỏng $\Gamma \leq 175$.

VII.C.1 Thế màn chắn trong mạng tinh thể

Xét mạng tinh thể gồm N ion có điện tích Ze được trung hòa về điện do khối khí electron phân bố đồng nhất có mật độ $\rho_e = Z\rho$ (ρ là mật độ điện tích trung bình của ion). Các ion có vị trí cân bằng xác định bởi \vec{R}_i ($i = 1, 2, \dots, N$), được phân bố theo một đối xứng nào đó. Gọi \vec{r}_i là vị trí của ion i tại một thời điểm nào đó thì *độ biến thiên của thế năng* khi các ion thực hiện độ dời $\vec{r}_i - \vec{R}_i$ được tính:

$$V = V_{ei} + V_{ii}, \quad (\text{VII.42})$$

trong đó:

$$V_{ei} = -Ze^2 \rho_e \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \right] \quad (\text{VII.43})$$

là phần đóng góp của tương tác ion-electron, và

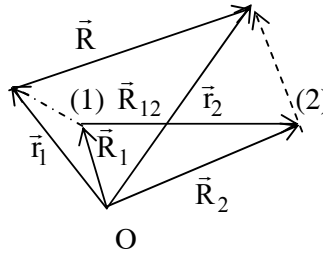
$$V_{ii} = \frac{1}{2} (Ze)^2 \sum_{i,j \neq i}^N \int d\vec{r} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \quad (\text{VII.44})$$

là do tương tác ion-ion.

Gọi H_R là thế năng do hiệu ứng màn chắn, ta có thể viết

$$V = \frac{(Ze)^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - H_R, \quad (\text{VII.45})$$

H_R sẽ được tính theo vị trí tương đối $\vec{R} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, độ dời tương đối $\vec{v} = \vec{R}_{12} - \vec{R}$, (với $\vec{R}_{12} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$), như được biểu diễn trong hình H.VII.3



H.VII.3

Để có thể tính được H_R , ta sử dụng "*phép gần đúng tĩnh*", tức là giả sử rằng độ dời của các ion là nhỏ so với khoảng cách liên ion $|\vec{R}_{12}|$ ở vị trí cân bằng. Khi này

$$\begin{cases} \vec{r}_i = \vec{R}_j & (i \neq 1,2) \\ \vec{r}_1 = \vec{R}_1 + \frac{\vec{v}}{2} \\ \vec{r}_2 = \vec{R}_2 - \frac{\vec{v}}{2} \\ |\vec{v}| \ll |\vec{R}_{12}| \end{cases}$$

Đồng thời, nếu gọi d là khoảng cách giữa hai ion gần nhau nhất ở vị trí cân bằng $d = |\vec{R}_{12}|$, ta có thể viết

$$\vec{\gamma} = \left(1 - \frac{R}{d}\right) \vec{R}_{12} \equiv \xi \vec{R}_{12},$$

trong đó ξ là hệ số biểu thị khoảng cách giữa hai ion 1 và 2: $\xi = 0$ và $\xi = 1$ tương ứng với trạng thái cân bằng ban đầu và trạng thái hai ion này kết hợp thành một.

Bằng cách xét tính đối xứng trong *mạng tinh thể lập phương tâm khối* (body centered cubic-BCC lattice), tức là khi ta có $d = (\pi\sqrt{3})^{1/3} a$ và phương pháp *khai triển đa cực*, ta có được biểu thức thế màn chắn:

$$H_R = \left(\frac{1}{\pi\sqrt{3}} \right)^{1/3} \left[1,391160 - 0,258399 \left(\frac{R}{d} \right)^2 - 0,162060 \left(\frac{R}{d} \right)^4 + 0,034887 \left(\frac{R}{d} \right)^6 - 0,005789 \left(\frac{R}{d} \right)^8 + 0,000210 \left(\frac{R}{d} \right)^{10} \right] \quad (\text{VII.46})$$

Chú ý rằng trong biểu thức trên H_R là hàm chẵn theo R , tính chất mà định lý Widom đã nêu rõ cho chất lỏng.

VII.C.2 Thế màn chắn trong plasma lưu chất

Từ nhận xét rằng ta có thể khai triển Taylor thế màn chắn $H(r)$ quanh r_{\max} , là vị trí của cực đại đầu tiên của hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$, g_{\max} theo công thức

$$H(r) = \frac{1}{r_{\max}} + \delta + \sum_i \frac{1}{i!} \left(\frac{d^i H(r)}{dr^i} \right)_{r_{\max}} (r - r_{\max})^i, \quad (\text{VII.47})$$

với

$$\delta = \frac{1}{\Gamma} \ln g_{\max} \quad (\text{VII.48})$$

ta có thể viết biểu thức sau cho thế lực trung bình

$$V(r) = \frac{1}{r} - H(r) \quad (\text{VII.49})$$

$$V(r) = -\delta + s_2 \left(1 - \frac{r}{r_{\max}} \right)^2 + s_3 \left(1 - \frac{r}{r_{\max}} \right)^3 + s_4 \left(1 - \frac{r}{r_{\max}} \right)^4 + \dots \quad (\text{VII.50})$$

tức là ta có thể xem $V(r)$ như là sự phân tích giống thế đầu tiên ra làm *thành phần điều hoà* và các *thành phần phi điều hoà* có bậc càng lúc càng lớn hơn, phương pháp thường được sử dụng trong việc khảo sát dao động của các phân tử lưỡng nguyên tử. Các hệ số s_i như vậy được xem như là các hằng số lực hồi phục.

Với nhận xét rằng trong khoảng $\Gamma \in [5, 160]$, ta chỉ cần khai triển hàm $H(r)$ thành đa thức bậc 12 và trong khoảng cách liên ion rút gọn $r \in [0, 2, 72]$:

$$H(r) = \sum_{i=0}^6 (-1)^i h_i r^{2i}, \quad (\text{VII.51})$$

ta tìm được các hệ số h_i cho bởi:

$$h_i = 10^{-i} \sum_{k=0}^5 a_k^i (\ln \Gamma)^k, \quad (\text{VII.51})$$

Với các hệ số a_k^i được cho bởi bảng sau:

	h_0	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6
a_0	9.39E-02	5.23202	3.85367	-3.97029	-5.91367	-8.11E-01
a_1	1.50E-01	-1.92192	-2.1984	3.66246	4.68817	-4.13E-01
a_2	-5.21E-02	7.48E-01	1.33511	-3.49E-02	1.82E-02	1.2782
a_3	7.23E-03	-1.23E-01	-3.49E-01	-4.07E-01	-6.06E-01	-5.91E-01
a_4	-2.95E-04	7.31E+03	3.99E-02	9.17E-02	1.42E-01	1.04E-01
a_5	-9.84E-06	4.63E-05	-1.60E-03	-6.04E-03	-9.83E-03	-6.46E-03

Bảng VIII.1

Cần chú ý rằng bằng phương pháp này, ta có thể tính được chính xác hằng số khuếch đại h_0 , đóng vai trò quan trọng trong phản ứng tổng hợp hạt nhân, tức là giới hạn hàm của hàm $H(r)$ ở khoảng cách vô cùng gần, trong khi phương pháp mô phỏng Monte Carlo không thể cho giá trị của hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ ở khoảng cách nhỏ như vậy.

Ta có thể nhận xét tiếp theo là các hệ số h_i đã được tính với độ chính xác $\frac{1}{1000\Gamma}$, tức là tương ứng với độ chính xác 10^{-3} cho hàm $g(r)$, tương đương với độ chính xác cho bởi kết quả của mô phỏng Monte Carlo gần đây. Điều quan trọng cần nhấn mạnh là ta cũng rút ra được biểu thức của thế màn chắn $H(r)$ là đa thức bậc chẵn, luân phiên dấu, phù hợp hoàn toàn với định lý Widom đã phát biểu cho lưu chất, nhưng ở đây đã được chứng minh ở đa thức bậc cao như vậy.

VII.D Plasma liên kết yếu

Ta dành phần cuối cùng này của chương cho việc khảo sát plasma có tham số tương liên $\Gamma \leq 1$, tức là plasma mà hiệu ứng trật tự địa phương chưa xuất hiện. Các kết quả của mô phỏng Monte Carlo cũng như các phương pháp HyperNetted Chain đều cho thấy rằng trong môi trường plasma mà năng lượng chuyển động nhiệt chiếm ưu thế so với năng lượng Coulomb này, hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ có dáng điệu biến thiên là tăng đơn điệu theo khoảng cách liên ion, điều hoàn toàn phù hợp với lý thuyết cổ điển thường được sử dụng trong lĩnh vực này là lý thuyết Debye-Hückel. Tuy nhiên, như ta sẽ thấy, lý thuyết thường được chấp nhận này lại có những vấn đề cần phải điều chỉnh để phù hợp với các lý thuyết cũng như thực nghiệm, ít ra là trong môi trường plasma một thành phần. Đầu tiên, ta sẽ khảo sát lý thuyết Debye-Hückel, sau đó, ta sẽ xét xem lý thuyết này có thể được cải tiến ra sao.

VII.D.1 Lý thuyết Debye-Hückel

Phương pháp Debye-Hückel được phát triển từ năm 1923 để tính toán các giá trị nhiệt động lực của dung dịch điện phân mạnh (như dung dịch bazơ mạnh, dung dịch axit mạnh, ...). Xét về phương diện hạt tích điện thì các hệ vật lý này tương tự với môi trường plasma.

Xét một ion nào đó của hệ plasma, có điện tích q . Chọn vị trí của ion này là gốc tọa độ. Ion này đẩy các ion khác và hút các electron xung quanh. Như vậy, ta có thể xem như ion này tạo ra trong không gian chung quanh một "đám mây" có phân bố liên tục, đặc trưng bởi mật độ điện tích khối $\rho(R)$. Gọi $V(R)$ là thế trung bình sinh ra do ion đang xét và đám mây của ion này.

Ta có hai hàm số $\rho(R)$ và $V(R)$ là hai biến số phải xác định. Như vậy ta phải có hai phương trình:

• Phương trình thứ nhất thuần túy do *tính chất tĩnh điện*, đó là *phương trình Poisson* cho phép ta liên hệ giữa thế năng và mật độ điện tích tại mỗi điểm:

$$\Delta V(R) = -4\pi Z_e \delta(0) + 4\pi e [Zn - Z\rho(R)], \quad (\text{VII.52})$$

trong đó n là mật độ điện tích trung bình của các ion và Δ là toán tử Laplace. $\delta(0)$ là hàm delta Dirac.

Chú ý rằng $V(R)$ phải thỏa các điều kiện giới hạn sau:

$$\lim_{R \rightarrow 0} V(R) = \frac{Ze}{R}, \quad (\text{VII.53a})$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} V(R) = 0. \quad (\text{VII.53b})$$

• Giả sử rằng nhiệt độ của hệ plasma đủ lớn để ta có thể xem như mật độ được phân bố bởi *thống kê Boltzmann*:

$$\rho(R) = n \exp[-\beta ZeV(R)] \quad (\text{VII.54})$$

Thay thế biểu thức trên của $\rho(R)$ vào phương trình Poisson (VII.52) ở trên, ta có *phương trình Poisson-Boltzmann*:

$$\Delta V(R) = -4\pi Z_e \delta(0) + 4\pi Z_n \{1 - \exp[-\beta ZeV(R)]\} \quad (\text{VII.55})$$

Ta cũng đưa vào khoảng cách rút gọn $r = R/a$ và năng lượng theo đơn vị của Ze/a , đồng thời đặt

$$y = \frac{V(R)}{Ze/a} = rV(r), \quad (\text{VII.56})$$

ta thu được từ phương trình (VII.55), nếu nhận xét rằng bài toán có tính đối xứng cầu:

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} = 3r \left[1 - \exp\left(-\frac{\Gamma}{r} y(r)\right) \right]. \quad (\text{VII.57})$$

Nghiệm $y(r)$ phải thỏa các điều kiện giới hạn sau:

$$\lim_{r \rightarrow 0} y(r) = 1 \quad (\text{VII.58a})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} y(r) = 0 \quad (\text{VII.58b})$$

Ta dùng phương pháp *gần đúng Debye* tức là *tuyến tính hoá thừa số Boltzmann*:

$$\exp\left(-\Gamma \frac{y(r)}{r}\right) \cong -\frac{\Gamma y(r)}{r}. \quad (\text{VII.59})$$

Và như vậy, ta có phương trình:

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} = 3\Gamma y(r) \quad (\text{VII.60})$$

Phương trình vi phân trên cho ta nghiệm:

$$y_{\text{DH}}(r) = e^{-r\sqrt{3\Gamma}}, \quad (\text{VII.61})$$

thỏa các điều kiện (VII.58 a và b).

Như vậy, ta sẽ có thế trung bình, thế màn chắn, và hàm phân bố xuyên tâm Debye-Hückel có biểu thức lần lượt là

$$V_{\text{DH}}(r) = \frac{e^{-r\sqrt{3\Gamma}}}{r},$$

$$H_{\text{DH}}(r) = \frac{1 - e^{-r\sqrt{3\Gamma}}}{r},$$

$$g_{\text{DH}}(r) = \exp\left[-\frac{\Gamma}{r} e^{-r\sqrt{3\Gamma}}\right].$$

Điều quan trọng cần chú ý là các nghiệm trên của phép tính gần đúng Debye-Hückel chỉ có giá trị khi nào không có tác dụng của trật tự địa phương, có nghĩa là hàm $g(r)$ là hàm tăng đơn điệu theo r . Khi này, ta có thể đặt điều kiện cho tham số tương liên: $\Gamma < \Gamma_c$, với Γ_c là giá trị tới hạn kể từ đó hiệu ứng trật tự địa phương bắt đầu xuất hiện. Ta sẽ xác định Γ_c trong phần sau.

VII.D.2 Hiệu chỉnh lý thuyết Debye-Hückel

a) Những giới hạn của lý thuyết Debye-Hückel

• Ta thử xét sự biến thiên của thế màn chắn Debye-Hückel $H_{\text{DH}}(r)$ ở khoảng cách liên ion rất ngắn, tức là khai triển Taylor của $H_{\text{DH}}(r)$ quanh $r = 0$:

$$H_{DH}(r) = \frac{1 - e^{-r\sqrt{3\Gamma}}}{r} \cong \sqrt{3\Gamma} \left(1 - \frac{1}{2} r\sqrt{3\Gamma} + \frac{1}{2} r^2 \Gamma + \dots \right)$$

Ta thấy ngay sự mâu thuẫn của biểu thức trên với *tính chẵn* đối với biến r theo định lý Widom. Do đó điều này cho thấy các hệ thức Debye-Hückel chỉ đúng với các khoảng cách liên ion r lớn hơn một giá trị giới hạn r_{DH} nào đó đối mỗi giá trị của tham số tương liên Γ .

Một cách khác, ta có thể xét điều kiện để tuyến tính hóa thừa số Boltzmann trong phương trình Poisson-Boltzmann bằng cách đưa tham số phụ $\varepsilon = \frac{\Gamma y}{2r}$ vào phương trình (VII.57) này:

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} = 3r\Gamma \left[1 - \varepsilon + \frac{2}{3} \varepsilon^2 - \frac{1}{3} \varepsilon^3 + \dots + \frac{(-1)^i 2^i}{(i+1)!} \varepsilon^i + \dots \right]$$

ta có thể nhận xét ngay rằng nghiệm Debye-Hückel $y(r) = e^{-\sqrt{3\Gamma}r}$ chỉ có thể nhận được với điều kiện:

$$\varepsilon = \frac{\Gamma y}{2r} \cong \frac{\Gamma e^{-\sqrt{3\Gamma}r}}{2r} < 1,$$

tức là r phải bị chặn trên: $r < r_{DH}$ như đã nhận xét ở trên.

• Ngoài ra, như đã khảo sát ở mục VII.D.1, các nghiệm Debye-Hückel chỉ được chấp nhận với điều kiện cho tham số tương liên $\Gamma < \Gamma_c$, tức là bảo đảm cho hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ không có dao động.

Vì các lý do trên, ta sẽ thử xét một phương pháp để vạch rõ giới hạn áp dụng của lý thuyết Debye-Hückel cho môi trường plasma loãng.

b) Hiệu chỉnh lý thuyết Debye-Hückel

Như vậy, ta sẽ tính thế màn chắn dưới dạng:

$$H(r) = \begin{cases} \frac{1 - e^{-r\sqrt{3\Gamma}}}{r} & , r > r_{DH} \quad , \quad (VII.62a) \\ \sum_{i=1}^4 (-1)^i h_i r^{2i} & , r \leq r_{DH} \quad , \quad (VII.62b) \end{cases}$$

tức là ta xem như lý thuyết Debye-Hückel chỉ đúng ở các khoảng cách $r > r_{DH}$, còn đối với $r \leq r_{DH}$, ta phải sử dụng định lý Widom. Chú ý rằng trong biểu thức (VII.62b) ở trên, bậc của đa thức được xác định bằng 8, phù hợp với các dữ liệu "thực nghiệm" cho bởi các phép tính số và mô phỏng Monte Carlo, và đồng thời, ta có giá trị chính xác của hệ số $h_1: h_1 = 0,25$, theo các tính toán lý thuyết của Jancovici.

Từ các phép tính tối ưu hoá tính liên tục giữa dạng giải tích của hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ và các kết quả số có được, ta xác định được biểu thức của khoảng cách Debye-Hückel như sau:

$$r_{DH}(\Gamma) = 1,62540 + 0,34536 \text{Arctg} \left(3,04030 \ln \frac{\Gamma}{0,25412} \right)$$

Với kết quả trên, ta có thể dễ dàng kiểm chứng được rằng khi $r \leq r_{DH}$, điều kiện tuyến tính hóa thừa số Boltzmann dễ dàng được thỏa (ví dụ như đối với $\Gamma = 0,05$ thì $\varepsilon = 1,38 \times 10^{-2}$, và đối với $\Gamma = 2$ thì $\varepsilon = 2,67 \times 10^{-3}$).

c) Giá trị của ngưỡng Γ_c

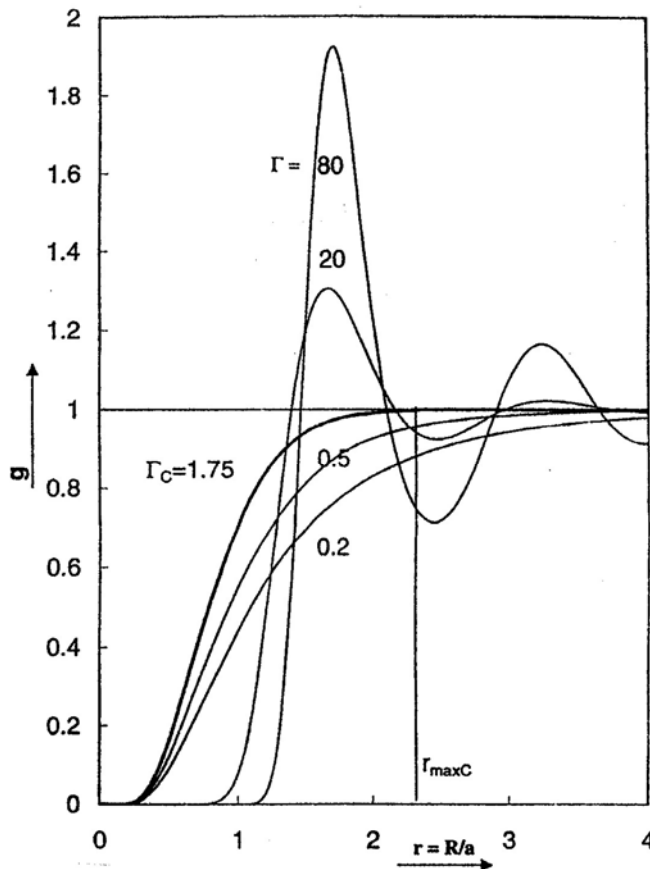
Theo hình H.VII.2, ta thấy hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ có những dao động tắt dần theo khoảng cách trên ion rút gọn r . Biên độ của các dao động này, đặc biệt là của dao động thứ nhất giảm rất

nhau theo tham số tương liên Γ và cuối cùng triệt tiêu: $\lim_{\Gamma \rightarrow \Gamma_c} g(r) = g_c(r)$, $\lim_{\Gamma \rightarrow \Gamma_c} r_{\max} = r_{\max C}$, và đồng thời $g_c(r) = 1$ khi $r > r_{\max}$, ta nói rằng tác dụng của màn chắn là hoàn toàn tại một giá trị $r_{\max C}$. Như vậy ta có thể viết biểu thức của thế màn chắn tại giá trị ngưỡng của hiệu ứng trật tự địa phương phù hợp với

$$\lim_{\Gamma \rightarrow \Gamma_c} H(r) = H_c(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} & , r \geq r_{\max C} \\ \sum_{i=1}^4 (-1)^i h_i r^{2i} & , r < r_{\max C} \end{cases}$$

Điều đương nhiên là ta sẽ sử dụng *tính liên tục* của biên độ và hai đạo hàm liên tiếp của $H(r)$ ở điểm tiếp xúc $r_{\max C}$.

Các phép tính cụ thể cho thấy là giá trị ngưỡng của tham số tương liên phải bằng $\Gamma_c = 1,75$ để bảo đảm sự liên tục trên. Giá trị trên cho phép ta tính được biểu thức của $H(r)$ và cho kết quả rất phù hợp với các dữ liệu "thực nghiệm" cho bởi mô phỏng Monte Carlo và phương pháp HyperNetted Chain. Ta có thể hình dung rõ hơn hiện tượng chuyển từ sự biến thiên đơn điệu sang sự biến thiên dao động tắt dần (qua giá trị ngưỡng Γ_c) trên hình H.VII.4.



H.VII.4

Nói tóm lại, qua chương này, ta thấy vấn đề thế màn chắn trong plasma một thành phần đã được giải quyết hầu như triệt để với các kết quả chính xác hoàn toàn phù hợp với các số liệu "thực nghiệm" mà ta có được hiện nay.

Trong giới hạn của nội dung chương trình, ta chỉ có thể trình bày vấn đề tính toán các tính chất nhiệt động lực của plasma một thành phần một cách sơ lược như trên. Các độc giả muốn tìm hiểu sâu hơn vấn đề có tính thời sự này có thể đọc thêm các tư liệu chuyên khảo ở phần tài liệu tham khảo (từ [12] đến [17]).

Tuy nhiên, bài toán tổng quát về vấn đề này vẫn mở ra nhiều phương hướng nghiên cứu còn để ngỏ hiện nay, ví dụ như biểu thức giải tích của cực đại thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm, tổng quát hóa phương pháp trên cho plasma hai thành phần hay nhiều thành phần, ứng dụng kết quả trên cho phép tính bề rộng vạch phổ (spectral line shape), ...

Chương VIII

PHƯƠNG PHÁP TOÁN TỬ THỐNG KÊ

- VIII.A Mô tả lượng tử một hệ vĩ mô
- VIII.B Toán tử thống kê. Tính chất
- VIII.C Ứng dụng của toán tử thống kê

Trong chương này, ta sẽ khảo sát một phương pháp rất hữu ích được sử dụng trong vật lý thống kê. Trong thực tế, ta thường gặp những vấn đề mà trạng thái của một hệ vật lý không được hoàn toàn xác định, ví dụ như trạng thái của các nguyên tử trong một chùm tia bắn ra từ một lò có nhiệt độ T . Khi đó, động năng của các nguyên tử chỉ được xác định một cách thống kê. Phương pháp sử dụng toán tử thống kê mà ta xét ở đây là sự áp dụng đồng thời các tiên đề của cơ học lượng tử và các kết quả của phép tính thống kê.

VIII.A Mô tả lượng tử một hệ vĩ mô

Để thuận tiện cho việc thiết lập cơ sở của phương pháp cũng như các ứng dụng của toán tử thống kê, ta sẽ nhắc lại vấn đề ở đây các nội dung quan trọng của việc mô tả một hệ vĩ mô trong cơ học lượng tử, mà ta đã đề cập đến trong chương I.

VIII.A.1 Trạng thái vi mô lượng tử

Theo cơ học lượng tử, trạng thái của một hệ vật lý tại một thời điểm t được đặc trưng bởi *vector ket* $|\Psi(t)\rangle$ thuộc không gian \mathcal{E} các trạng thái của hệ. Sự tiến hóa theo thời gian của trạng thái được biểu thị bằng *phương trình Schrödinger*:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (\text{VIII.1})$$

trong đó \hat{H} là toán tử Hamilton của hệ.

Khi \hat{H} không phụ thuộc thời gian, ta nói rằng hệ là *hệ bảo toàn*. Khi này, ta có phương trình trị riêng:

$$\hat{H} |\varphi_\ell\rangle = E_\ell |\varphi_\ell\rangle. \quad (\text{VIII.2})$$

Các trị riêng E_ℓ là các giá trị có thể của năng lượng của hệ và các vectơ riêng $|\varphi_\ell\rangle$ gọi là các *trạng thái dừng* của hệ. Ta có thể chứng minh được rằng nếu hệ ở trạng thái $|\varphi_\ell\rangle$ tại một thời điểm t_0 , hệ sẽ ở mãi trong trạng thái này và tính chất của hệ là độc lập đối với thời gian.

Các trạng thái của hệ được đặc trưng bởi một vectơ ket của không gian các trạng thái được gọi là *trạng thái thuần nhất*.

Chú ý rằng khi một giá trị của E_ℓ cho nhiều vectơ ket $|\varphi_\ell^i\rangle$ độc lập tuyến tính, tức là khi *mức năng lượng* E_ℓ *suy biến*, ta sẽ có phương trình trị riêng

$$\hat{H} |\varphi_\ell^i\rangle = E_\ell |\varphi_\ell^i\rangle \quad (\text{VIII.3})$$

với $i = 1, 2, \dots, g_\ell$, g_ℓ được gọi là *bậc suy biến*.

Trong thực tế, đối với hệ vật lý có kích thước vĩ mô, ta không thể và vả lại không có ích lợi để biết chính xác trạng thái vi mô lượng tử của hệ, vì số toán tử quan sát được rất lớn, so sánh được với số tham số cần thiết để xác định hệ trong cơ học cổ điển. Do đó, ta chỉ có thể có những thông tin không

đầy đủ về hệ vật lý đang xét, tức là ta phải dùng các phương pháp thống kê. Tuy nhiên, cần nhớ rằng các phép tính thống kê ở đây phải được sử dụng về cả hai phương diện: thứ nhất, trạng thái vi mô của một hệ lượng tử về bản chất đã mang tính thống kê, thứ nhì, vì ta chỉ có những thông tin không đầy đủ về hệ vĩ mô đang xét.

III.42 Toán tử quan sát được

Ta biết rằng đối với một hệ hạt (không tính đến spin), trạng thái của hệ tại thời điểm t_0 có thể được biểu thị bởi hàm sóng $\Psi(\vec{r}, t_0)$, là hình chiếu của vectơ ket $|\Psi(t_0)\rangle$ lên không gian tọa độ. Trong cách giải thích một cách thống kê của hàm sóng là $|\Psi(\vec{r}, t_0)|^2$ là mật độ xác suất để hạt ở vị trí \vec{r} tại thời điểm t_0 nếu có điều kiện chuẩn hóa:

$$\int |\Psi(\vec{r}, t_0)|^2 d\vec{r} = 1 \quad (\text{VIII.4})$$

Một cách tổng quát, không gian trạng thái \mathcal{E} của các vectơ ket là không gian vectơ trên trường các số phức, được trang bị một tích vô hướng (không gian Hilbert). Tích vô hướng của các vectơ $|\Psi\rangle$ và $|\varphi\rangle$ được kí hiệu

$$\langle \varphi | \Psi \rangle = \int \varphi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{VIII.5})$$

$\langle \varphi |$ được gọi là *vectơ bra*, thuộc về *không gian đối ngẫu* của không gian \mathcal{E}

Một tiên đề của cơ học lượng tử cho ta biết rằng mỗi đại lượng vật lý đo được sẽ được biểu diễn bằng một *toán tử liên hợp* (hermite) \hat{A} tương ứng với không gian \mathcal{E} . Toán tử này được gọi là *toán tử quan sát được* (observable), thỏa tính chất sau

$$\langle f_1 | \hat{A} | f_2 \rangle = \langle f_2 | \hat{A} | f_1 \rangle^* \quad (\text{VIII.6a})$$

tức là

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1^* (\hat{A} f_2) d\vec{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} [f_2^* (\hat{A} f_1)]^* d\vec{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_2 (\hat{A}^* f_1^*) d\vec{r} \quad (\text{VIII.6b})$$

Cũng theo một tiên đề của cơ học lượng tử, phép đo một đại lượng vật lý chỉ cho ta một trong các trị riêng của toán tử quan sát được tương ứng:

$$\hat{A}|\Psi\rangle = A|\Psi\rangle \quad (\text{VIII.7})$$

và trị trung bình của kết quả đo là:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\vec{r} \quad (\text{VIII.8})$$

Ví dụ như đối với năng lượng của hệ:

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{VIII.9})$$

với

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U}(\vec{r}) \quad (\text{VIII.10})$$

III.43 Các ví dụ quan trọng về hệ bảo toàn

Một cách tổng quát, tất cả các hệ vật lý có hàm Hamilton có thể đặt dưới dạng

$$\hat{H} = a\hat{P}^2 + b\hat{Q}^2 \quad (\text{VIII.11})$$

(với a, b là các hằng số dương) theo các toán tử quan sát được \hat{Q} và \hat{P} thỏa hệ thức

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar \quad (\text{VIII.12})$$

đều tạo nên một dao động tử điều hòa tuyến tính. ($[\hat{Q}, \hat{P}]$ là giao hoán tử được định nghĩa bởi: $[\hat{Q}, \hat{P}] = \hat{Q}\hat{P} - \hat{P}\hat{Q}$).

Đối với hạt khối lượng m , chuyển động một chiều dưới tác dụng của lực hồi phục $F = -kx$, có thể năng là:

$$U = \frac{1}{2}kx^2 \quad (\text{VIII.13})$$

Như vậy toán tử Hamilton của hệ được viết

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{P}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2, \quad (\text{VIII.14})$$

với toán tử động lượng và toán tử tọa độ trong biểu diễn tọa độ là

$$\hat{P} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (\text{VIII.15})$$

$$\hat{X} = x, \quad (\text{VIII.16})$$

và tần số góc

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (\text{VIII.17})$$

Ta chứng minh dễ dàng rằng

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar. \quad (\text{VIII.18})$$

Do đó, hạt đang xét là dao động tử điều hòa tuyến tính. Ta chứng minh được rằng toán tử Hamilton (VIII.14) có các trị riêng là:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VIII.19})$$

tức là phổ năng lượng là gián đoạn. Các mức năng lượng là không suy biến: mỗi mức năng lượng ta chỉ có một trạng thái riêng $|\varphi_n\rangle$ tương ứng.

Chú thích:

• Nếu ta đặt

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} + i\hat{P}) \quad (\text{VIII.20a})$$

và

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - i\hat{P}), \quad (\text{VIII.20b})$$

ta sẽ có

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \mathbb{1}, \quad (\text{VIII.21})$$

($\mathbb{1}$ là toán tử đơn vị)

Và nếu đặt

$$\hat{H}' = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega}, \quad (\text{VIII.22})$$

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}, \quad (\text{VIII.23})$$

ta chứng minh được rằng:

$$\hat{H}' = \hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} = \hat{N} + \frac{1}{2}.$$

Gọi n và $|n\rangle$ là trị riêng và vectơ riêng của \hat{N} : $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$, ta sẽ có:

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (\text{VIII.24a})$$

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (\text{VIII.24b})$$

$$\hat{H}'|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle \quad (\text{VIII.24c})$$

tức là

$$\Rightarrow \boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{VIII.25})$$

(Các mức năng lượng cách đều nhau, và mức cơ bản là $\frac{\hbar\omega}{2}$: dao động tử điều hòa lượng tử không bao giờ ở trạng thái nghỉ).

• Khi tác dụng \hat{a}^+ và \hat{a}^- lên $|n\rangle$, ta có:

$\hat{a}^+|n\rangle \rightarrow |n+1\rangle$ có năng lượng $E_{n+1} = E_n + \hbar\omega$ nên ta xem như \hat{a}^+ đã “sinh ra” một lượng tử năng lượng $\hbar\omega$ nên \hat{a}^+ được gọi là **toán tử sinh**.

$\hat{a}^-|n\rangle \rightarrow |n-1\rangle$ có năng lượng $E_{n-1} = E_n - \hbar\omega$ nên \hat{a}^- đã làm biến mất một lượng tử năng lượng $\hbar\omega$; \hat{a}^- được gọi là **toán tử hủy**.

Các toán tử \hat{a}^+ và \hat{a}^- được sử dụng rộng rãi trong lý thuyết trường lượng tử để mô tả các quá trình sinh hạt và hủy hạt. Ví dụ như một photon có năng lượng cao tương tác với vật chất sẽ cho hạt và phản hạt, như photon mang năng lượng 1 MeV sẽ cho một cặp electron và positron.

b) Rotator lượng tử

Ta có hệ thức giữa năng lượng E và momen động lượng \vec{L} của một rotator cổ điển:

$$E = \frac{\vec{L}^2}{2I} \quad (\text{VIII.27})$$

trong đó I là momen quán tính của hệ.

(Xem thêm chương III: Phân bố chính tắc. Ứng dụng)

Do đó, hệ rotator lượng tử có toán tử Hamilton

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (\text{VIII.28})$$

với \hat{L} là toán tử momen động lượng. Nhưng ta biết rằng:

$$\hat{L}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle, \quad (\text{VIII.29})$$

với

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j \quad (\text{VIII.30})$$

tức là có $2j+1$ giá trị của m .

Do đó:

$$\hat{H}|j, m\rangle = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)|j, m\rangle = E_j|j, m\rangle \quad (\text{VIII.31})$$

$$\Rightarrow E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1). \quad (\text{VIII.32})$$

Ta có mức năng lượng E_j suy biến bậc $g_j = 2j+1$.

VIII.A4 Trạng thái vĩ mô

Trong trường hợp các trạng thái vi mô thuần nhất không được biết rõ, nhưng có giá trị của xác suất P_1 để hệ ở trạng thái thuần nhất $|\Psi_1\rangle$; P_2 để hệ ở trạng thái thuần nhất $|\Psi_2\rangle$; ..., ta nói rằng ta có một "hỗn hợp thống kê" (một trạng thái vĩ mô) của các trạng thái thuần nhất $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots$ với các điều kiện cho xác suất p_m :

$$0 \leq p_m \leq 1, \quad (\text{VIII.33a})$$

$$\sum_m p_m = 1. \quad (\text{VIII.33b})$$

Khi này, để đo một đại lượng vật lý A nào đó của hệ, ta tính giá trị trung bình của A nếu hệ ở trạng thái $|\Psi_m\rangle$:

$$A_m = \langle \Psi_m | \hat{A} | \Psi_m \rangle \quad (\text{VIII.34})$$

Giá trị trung bình của A của hệ là một hỗn hợp thống kê được tính:

$$\bar{A} = \sum_m p_m A_m. \quad (\text{VIII.35})$$

VIII.B Toán tử thống kê. Tính chất

VIII.B.1 Các hệ thức quan trọng trong cơ học lượng tử

Trong cơ học lượng tử, một tập $\{|u_i\rangle\}$ các vectơ $|u_i\rangle$ tạo thành một cơ sở nếu bất kỳ vectơ trạng thái $|\Psi\rangle$ nào cũng có thể được biểu diễn một cách duy nhất theo các vectơ $|u_i\rangle$:

$$(\text{VIII.36})$$

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

Hệ thức trên được gọi là *hệ thức phân tích phổ*.

Cơ sở $\{|u_i\rangle\}$ là cơ sở trực chuẩn nếu ta có *hệ thức trực chuẩn* sau:

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad \begin{cases} \delta_{ij} = 0 \text{ nếu } i \neq j, \\ \delta_{ij} = 1. \end{cases} \quad (\text{VIII.37})$$

Khi này, ta có:

$$\langle u_j | \Psi \rangle = \sum_i c_i \langle u_j | u_i \rangle = c_j.$$

Như vậy:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_i c_i |u_i\rangle = \sum_i \langle u_i | \Psi \rangle |u_i\rangle = \sum_i (|u_i\rangle \langle u_i |) |\Psi\rangle \\ &= \left(\sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \right) |\Psi\rangle. \end{aligned}$$

Tức là:

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i | = \mathbf{1}$$

(VIII.38)

Hệ thức trên được gọi là *hệ thức đóng*, hệ thức này chứng tỏ rằng tập $\{|u_i\rangle\}$ tạo thành một cơ sở.

VIII.32 Biểu diễn ma trận của toán tử

Xét một toán tử tuyến tính \hat{A} . Trong một cơ sở $\{|u_i\rangle\}$, ta có thể liên kết \hat{A} với một dãy số được xác định như sau:

$$A_{ij} = \langle u_i | \hat{A} | u_j \rangle \quad (\text{VIII.39})$$

Các số hạng A_{ij} này phụ thuộc hai chỉ số i và j , được xếp thành các phần tử của một ma trận: A_{ij} cho ta số hạng ở hàng i và ở cột j của ma trận này. Nói cách khác, toán tử \hat{A} được biểu diễn bởi một ma trận trong cơ sở $\{|u_i\rangle\}$ như sau:

$$\hat{A} \leftrightarrow \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1j} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2j} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \dots & A_{ij} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \equiv \hat{A} \quad (\text{VIII.40})$$

(Chú ý rằng ta cũng có thể định nghĩa tương tự như trên trong trường hợp cơ sở là liên tục).

Vết của toán tử \hat{A} , được kí hiệu $\text{Tr}A$ hay $\text{Sp}A$, được định nghĩa là tổng của các phần tử của ma trận chéo A

$$\boxed{\text{Tr}\hat{A} = \sum_i A_{ii} = \sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle} \quad (\text{VIII.41})$$

Ta có thể chứng minh được rằng vết của một toán tử \hat{A} không phụ thuộc vào cơ sở:

$$\text{Tr}A = \sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle = \sum_j \langle w_j | \hat{A} | w_j \rangle \quad (\text{VIII.42})$$

Vết của một toán tử có các tính chất quan trọng sau:

i) $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ (VIII.43a)

ii) $\text{Tr}ABC = \text{Tr}BCA = \text{Tr}CAB$ (VIII.43b)

Thật vậy, ta xét hai cơ sở trực chuẩn $\{|u_i\rangle\}$ và $\{|v_i\rangle\}$. Do hệ thức đóng (VIII.38) cho cơ sở $\{|v_i\rangle\}$, ta có:

$$\sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle = \sum_i \langle u_i | \left[\sum_j |v_j\rangle \langle v_j| \right] \hat{A} | u_i \rangle$$

Nhưng:

$$\begin{aligned}
\sum_i \langle u_i | \left[\sum_j |v_j\rangle\langle v_j| \right] \hat{A} | u_i \rangle &= \sum_{i,j} \langle u_i | v_j \rangle \langle v_j | \hat{A} | u_i \rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle v_j | \hat{A} | u_i \rangle \langle u_i | v_j \rangle \\
&= \sum_j \langle v_j | \hat{A} \left[\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| \right] | v_j \rangle \\
&= \sum_j \langle v_j | \hat{A} | v_j \rangle
\end{aligned}$$

(Ở trên, ta đã dùng hệ thức đóng cho cơ sở $\{|u_i\rangle\}$).

Vậy:

$$\sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle = \sum_j \langle u_j | \hat{A} | u_j \rangle,$$

tức là tổng của những phần tử chéo của ma trận biểu diễn toán tử \hat{A} không phụ thuộc vào cơ sở. \square

Ta có thể chứng minh hệ thức (VIII.43a) như sau:

$$\text{Tr}AB = \sum_i \langle u_i | AB | u_i \rangle = \sum_{i,j} \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | B | u_i \rangle$$

$$\text{do } \sum_j |u_j\rangle\langle u_j| = \mathbf{1}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \text{Tr}AB &= \sum_{i,j} \langle u_j | B | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle = \sum_j \langle u_i | AB | u_j \rangle \\
&= \text{Tr}BA
\end{aligned}$$

$$\text{do } \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \mathbf{1}. \quad \square$$

VIII.B.3 Toán tử thống kê (trường hợp thuần nhất)

Ta biết rằng giá trị trung bình của toán tử quan sát được \hat{A} vào thời điểm t được tính:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle. \quad (\text{VIII.44})$$

Với $\{|u_n\rangle\}$ là một cơ sở, vectơ trạng thái $|\Psi(t)\rangle$ được viết:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle, \quad (\text{VIII.45})$$

$$\sum_n |u_n\rangle = 1, \quad (\text{VIII.46})$$

nếu ta giả sử $|\Psi(t)\rangle$ được chuẩn hóa. Do đó, từ (VIII.44), ta có:

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle(t) &= \sum_{n,m} C_n^*(t) \langle u_n | \hat{A} | C_m(t) \rangle |u_m\rangle \\
&= \sum_{n,m} C_n^*(t) C_m(t) \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \\
\Rightarrow \langle A \rangle(t) &= \sum_{n,m} C_n^*(t) C_m(t) A_{nm}, \quad (\text{VIII.47})
\end{aligned}$$

với

$$A_{nm} = \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \quad (\text{VIII.48})$$

là phần tử của ma trận biểu diễn toán tử \hat{A} .

Nhưng mặt khác, ta lại có:

$$\langle u_n | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | u_m \rangle = C_n^*(t) C_m(t) \quad (\text{VIII.49})$$

nên ta có thể định nghĩa *toán tử mật độ* hay *toán tử thống kê* $\hat{\rho}(t)$ bởi:

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$$

Như vậy, toán tử thống kê $\rho(t)$ được biểu diễn bởi ma trận thống kê có các phần tử trong cơ sở $\{|u_n\rangle\}$ là:

$$\rho_{mn}(t) = \langle u_m | \hat{\rho}(t) | u_n \rangle = C_n^*(t) C_m(t) \quad (\text{VIII.51})$$

Với toán tử $\hat{\rho}(t)$, hệ thức (VIII.46) được viết:

$$\begin{aligned} \sum_n |C_n(t)|^2 &= \sum_n C_n^*(t) C_n(t) = \sum_n \rho_{nn}(t) \\ \Rightarrow \sum_n |C_n(t)|^2 &= \text{Tr } \rho(t) = 1 \end{aligned} \quad (\text{VIII.52})$$

Hệ thức (VIII.47) trở thành:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \sum_{n,m} C_n^*(t) C_m(t) A_{mn} \\ &= \sum_{n,m} \langle u_m | \hat{\rho}(t) | u_n \rangle \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \\ &= \sum_m \langle u_m | \hat{\rho}(t) \hat{A} | u_m \rangle \\ \Rightarrow \langle A \rangle(t) &= \text{Tr}[\rho(t).A]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.53})$$

Cuối cùng, phương trình Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (\text{VIII.54})$$

được biểu thị bởi toán tử thống kê như sau:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) &= \left(\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle \right) \langle \Psi(t) | + |\Psi(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t) | + \frac{1}{(-i\hbar)} |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t) | \hat{H} \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t) \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}(t)] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]} \quad (\text{VIII.55})$$

với $[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]$ là dấu ngoặc Poisson.

Phương trình (VIII.55) ở trên là phương trình Liouville dưới dạng cơ học lượng tử; thay vì dấu ngoặc Poisson trong cơ học cổ điển, ở đây ta có giao hoán tử $(\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H})$.

Tóm lại, với toán tử thống kê $\hat{\rho}(t)$, sự bảo toàn xác suất được cho bởi:

$$\text{Tr } \rho(t) = 1, \quad (\text{VIII.56})$$

giá trị trung bình của một toán tử quan sát được được tính:

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr}[A\rho(t)] = \text{Tr}[\rho(t)A], \quad (\text{VIII.57})$$

và sự tiến hóa theo thời gian của một trạng thái được biểu thị bởi:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (\text{VIII.58})$$

Ngoài ra, từ định nghĩa (VIII.56) của toán tử thống kê, ta suy ra được:

- $\hat{\rho}(t)$ là toán tử hermitic:

$$\langle \Psi | \hat{\rho} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{\rho} | \Psi \rangle^*, \quad (\text{VIII.59a})$$

hay

$$\langle \hat{\rho} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\rho} \rangle. \quad (\text{VIII.59b})$$

- $\hat{\rho}^2(t) = \hat{\rho}(t)$ (VIII.60)
- $\text{Tr } \rho(t) = 1$ (VIII.61)

Với định nghĩa của toán tử $\hat{\rho}(t)$, ta có thể tính được xác suất $P(a_n)$ để phép đo của toán tử quan sát được \hat{A} cho giá trị a_n . Thật vậy, vì:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i | \Psi \rangle = P_n |\Psi\rangle \quad (\text{VIII.62})$$

với

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \quad (\text{VIII.63})$$

($i=1, 2, \dots, g_n$, g_n là bậc suy biến).

(P_n được gọi là toán tử hình chiếu).

Theo một tiên đề của cơ học lượng tử, xác suất để toán tử quan sát được \hat{A} cho giá trị a_n là

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \left| \langle u_n^i | \Psi \rangle \right|^2 \quad (\text{VIII.64})$$

Vậy:

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle \Psi | P_n | \Psi \rangle \quad (\text{VIII.65})$$

Từ đó, ta có:

$$\boxed{\mathcal{P}(a_n) = \text{Tr}[P_n \rho(t)]} \quad (\text{VIII.66})$$

VIII.B.4 Toán tử thống kê (trường hợp hỗn hợp thống kê)

Bây giờ, ta xét trường hợp tổng quát, tức là ta có một hỗn hợp thống kê; trạng thái của hệ có thể là $|\Psi_1\rangle$ với xác suất p_1 , hoặc là $|\Psi_2\rangle$ với xác suất p_2, \dots , với

$$0 \leq p_1, p_2, \dots, p_k, \dots \leq 1 \quad (\text{VIII.67a})$$

$$\sum_k p_k = 1 \quad (\text{VIII.67b})$$

Gọi $\mathcal{P}_k(a_n)$ là xác suất để ta có kết quả a_n của toán tử quan sát được \hat{A} , nếu vectơ trạng thái là $|\Psi_k\rangle$:

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \langle \Psi_k | P_n | \Psi_k \rangle \quad (\text{VIII.68})$$

Vậy, xác suất để ta có kết quả a_n của toán tử \hat{A} là

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \sum_k p_k \mathcal{P}_k(a_n)$$

Nhưng vì theo hệ thức (VIII.66) của trường hợp thuần nhất:

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \text{Tr}(\rho_k P_n), \quad (\text{VIII.69})$$

với

$$\hat{\rho}_k = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (\text{VIII.70})$$

là toán tử thống kê tương ứng với trạng thái $|\Psi_k\rangle$, nên:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_k p_k \text{Tr}(\rho_k P_n) = \text{Tr}\left(\sum_k p_k \rho_k P_n\right).$$

Nếu đặt:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k \hat{\rho}_k \quad (\text{VIII.71})$$

ta sẽ có:

$$\boxed{\mathcal{P}(a_n) = \text{Tr}(\rho P_n)} \quad (\text{VIII.72})$$

Như vậy, toán tử $\hat{\rho}$ được xem là toán tử thống kê của hệ, được tính là giá trị trung bình của các toán tử $\hat{\rho}_k$. Ta cũng có thể viết:

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_k p_k \rho_k = \sum_k |\Psi_k\rangle p_k \langle\Psi_k|} \quad (\text{VIII.73})$$

Hệ thức (VIII.73) ở trên có thể được xem như là hệ thức định nghĩa của toán tử thống kê tương ứng với một hỗn hợp thống kê.

Khi này, giá trị trung bình của một đại lượng vật lý A được viết:

$$\boxed{\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)} \quad (\text{VIII.74})$$

Thật vậy, vì theo định nghĩa:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \sum_m P_m \langle \Psi_m | \hat{A} | \Psi_m \rangle \\ &= \sum_m \sum_i P_m \langle \Psi_m | \hat{A} | u_i \rangle \langle u_i | \hat{A} | \Psi_m \rangle \\ &= \sum_i \sum_m \langle u_i | \Psi_m \rangle P_m \langle \Psi_m | \hat{A} | u_i \rangle \\ &= \sum_i \langle u_i | \hat{\rho} \hat{A} | u_i \rangle = \text{Tr}(\rho A) (= \text{Tr}(A\rho)). \quad \square \end{aligned}$$

VIII.C Toán tử thống kê trong vật lý thống kê

Trong phần cuối cùng này của chương, ta sẽ xét các ứng dụng của toán tử thống kê trong vật lý thống kê. Đầu tiên, ta sẽ biểu thị công thức định nghĩa của entropi thống kê và sau đó, sẽ viết lại các biểu thức của các phân bố thống kê theo toán tử này.

VIII.C.1 Entropi thống kê

a) Định nghĩa

Trong một hỗn hợp thống kê của những trạng thái thuần nhất, vì mỗi trạng thái lượng tử thuần nhất không được biết rõ nên ta phải đưa vào các phép tính thống kê. Vậy, ta phải tính mức độ thiếu thông

tin của hỗn hợp này, tức là phải đưa vào khái niệm entropi thống kê được tính theo toán tử thống kê (Xem thêm Chương I: Mô tả thống kê hệ vĩ mô) như sau:

$$S(\hat{\rho}) = -k \cdot \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad (\text{VIII.75})$$

Thật vậy, với phép tính logarit của toán tử $\hat{\rho}$ được định nghĩa như là toán tử có cùng vectơ riêng với toán tử này (với các trị riêng là logarit của trị riêng của $\hat{\rho}$):

$$(\ln \hat{\rho})|\varphi_i\rangle = (\ln P_i)|\varphi_i\rangle,$$

ta có, trong một cơ sở $\{|\varphi_i\rangle\}$ bất kì:

$$\begin{aligned} S(\hat{\rho}) &= -k \sum_i \langle \varphi_i | \rho \ln \rho | \varphi_i \rangle \\ &= -k \sum_i \langle \varphi_i | \rho \ln P_i | \varphi_i \rangle \\ &= -k \sum_i \langle \varphi_i | P_i \ln P_i | \varphi_i \rangle. \end{aligned}$$

Vậy, ta tìm lại được công thức định nghĩa của entropi thống kê:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \quad \square \quad (\text{VIII.76})$$

b) Tính chất

- $S(\hat{\rho}) \geq 0$ với mọi $\hat{\rho}$.
- $S(\hat{\rho})$ có giá trị cực tiểu bằng không nếu và chỉ nếu một trong các trị riêng của $\hat{\rho}$ bằng đơn vị, tất cả trị riêng khác bằng không, tức là nếu và chỉ nếu $\hat{\rho}$ mô tả một trạng thái thuần nhất.

• Gọi Ω là số chiều của không gian con của những vectơ trạng thái mô tả hệ, khi các trạng thái là đồng xác suất, entropi thống kê có giá trị cực đại:

$$S(\hat{\rho}_0) = k \ln \Omega. \quad (\text{VIII.78})$$

• Nếu $S(\hat{\rho}_1)$ và $S(\hat{\rho}_2)$ là entropi thống kê của các hệ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 tạo thành hệ \mathcal{S} , entropi thống kê của \mathcal{S} là đại lượng cộng tính, tức là:

$$S(\hat{\rho}) = S(\hat{\rho}_1) + S(\hat{\rho}_2), \quad (\text{VIII.79})$$

với $S(\hat{\rho})$ là entropi của \mathcal{S} .

VIII.2 Mô tả trạng thái vĩ mô

Ta giả sử rằng các trạng thái vi mô dừng của hệ được xác định, tức là ta biết được các vectơ riêng $|\ell\rangle$ của toán tử Hamilton của hệ:

$$\hat{H}|\ell\rangle = E_\ell|\ell\rangle, \quad (\text{VIII.80})$$

trong đó, E_ℓ là các trị riêng, tương ứng với các giá trị có thể của năng lượng. Ta cũng giả sử rằng các vectơ ket $|\ell\rangle$ là trực chuẩn:

$$\langle \ell | \ell' \rangle = \delta_{\ell\ell'}, \quad (\text{VIII.81})$$

và tập hợp các vectơ này tạo nên một cơ sở của không gian trạng thái của hệ, tức là ta có hệ thức đóng:

$$\sum_{(\ell)} |\ell\rangle \langle \ell'| = \mathbf{1}. \quad (\text{VIII.82})$$

Như vậy, trạng thái vĩ mô của hệ được đặc trưng bởi tập hợp $\{P_\ell\}$ của các xác suất P_ℓ để hệ ở trạng thái dừng $|\ell\rangle$, với điều kiện chuẩn hóa:

$$\sum_{(\ell)} P_\ell = 1. \quad (\text{VIII.83})$$

Với hình thức luận của toán tử mật độ, trạng thái vĩ mô được đặc trưng bởi $\{P_\ell\}$ được mô tả bởi toán tử mật độ:

$$\hat{\rho} = \sum_{(\ell)} P_\ell |\ell\rangle\langle\ell|. \quad (\text{VIII.84})$$

Khi này, điều kiện chuẩn hóa (VIII.83) được viết:

$$\text{Tr} \rho = 1 \quad (\text{VIII.85})$$

VIII.3 Toán tử thống kê chính tắc

a) Toán tử thống kê vi chính tắc

Khi hệ vật lý ta xét là hệ cô lập, có năng lượng xác định là E với sai số δE . Các trạng thái vi mô khả dĩ $\{|\ell_\alpha\rangle\}$ là những trạng thái $|\ell\rangle$ thỏa điều kiện:

$$E \leq E_{\ell_\alpha} \leq E + \delta E. \quad (\text{VIII.86})$$

Gọi Ω là số các trạng thái khả dĩ này. Theo tiên đề cơ bản, ở trạng thái cân bằng, các trạng thái này đều đồng xác suất, tức là:

$$\begin{cases} P_{\ell_\alpha} = \frac{1}{\Omega} & \text{nếu } |\ell_\alpha\rangle \text{ thỏa (VIII.86),} \\ P_{\ell_\alpha} = 0 & \text{nếu } |\ell_\alpha\rangle \text{ không khả dĩ.} \end{cases}$$

Vậy, toán tử thống kê của phân bố vi chính tắc có dạng:

$$\hat{\rho}^* = \sum_{(\ell_\alpha)} \frac{1}{\Omega} |\ell_\alpha\rangle\langle\ell_\alpha|, \quad (\text{VIII.87})$$

theo (VIII.84).

Hay

$$\hat{\rho}^* = \frac{1}{\Omega} \sum_{(\ell_\alpha)} |\ell_\alpha\rangle\langle\ell_\alpha|. \quad (\text{VIII.88})$$

Nếu ta gọi

$$P_\alpha = \sum_{(\ell_\alpha)} |\ell_\alpha\rangle\langle\ell_\alpha| \quad (\text{VIII.89})$$

là toán tử hình chiếu lên không gian con các trạng thái vi mô khả dĩ, ta có:

$$\hat{\rho}^* = \frac{1}{\Omega} P_\alpha \quad (\text{VIII.90})$$

Ta có thể kiểm chứng rằng $\hat{\rho}^*$ thỏa điều kiện chuẩn hóa. Thật vậy, ta tính vết của $\hat{\rho}^*$ trong cơ sở $|\ell\rangle$:

$$\text{Tr} \rho^* = \sum_{\ell} \langle\ell|\hat{\rho}^*|\ell\rangle = \sum_{\ell} \frac{1}{\Omega} \langle\ell|P_\alpha|\ell\rangle$$

Nhưng vì:

$$\begin{aligned} \langle \ell | P_\alpha | \ell \rangle &= \sum_{(\ell_\alpha)} \langle \ell | \ell_\alpha \rangle \langle \ell_\alpha | \ell \rangle = 1 \quad \text{nếu } |\ell\rangle \text{ là khả dĩ} \\ &= 0 \quad \text{nếu } |\ell\rangle \text{ là không khả dĩ} \end{aligned}$$

nên

$$\text{Tr } \rho^* = \frac{1}{\Omega} \sum_{(\ell_\alpha)} 1 = \frac{1}{\Omega} \cdot \Omega = 1$$

(ta có tổng của Ω số hạng). \square

b) Toán tử thống kê chính tắc

Ta biết rằng một hệ \mathcal{S} ở trạng thái phân bố chính tắc khi cân bằng với hệ điều nhiệt có nhiệt độ T , xác suất của các trạng thái dừng là:

$$P_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell} \quad (\text{VIII.91})$$

trong đó

$$Z = \sum_{(\ell)} e^{-\beta E_\ell} \quad (\text{VIII.92})$$

Từ hệ thức (VIII.94), ta có:

$$\hat{\rho} = \sum_{(\ell)} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell} |\ell\rangle\langle\ell|. \quad (\text{VIII.93})$$

Vì Z là hằng số:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_{(\ell)} e^{-\beta E_\ell} |\ell\rangle\langle\ell|.$$

Và vì ta có thể định nghĩa hàm mũ của toán tử (từ công thức khai triển chuỗi của hàm mũ), nên từ phương trình trị riêng (VIII.80), ta có:

$$e^{-\beta \hat{H}} |\ell\rangle = e^{-\beta E_\ell} |\ell\rangle \quad (\text{VIII.94})$$

Thật vậy, nếu định nghĩa

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_{(\ell)} e^{-\beta \hat{H}} |\ell\rangle\langle\ell|, \quad (\text{VIII.95})$$

ta có thể viết

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \sum_{(\ell)} |\ell\rangle\langle\ell|. \quad (\text{VIII.96})$$

Và như vậy, do hệ thức đóng (VIII.82), cuối cùng ta có:

$$\boxed{\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}} \quad (\text{VIII.97})$$

Và từ điều kiện chuẩn hóa cho $\{P_\ell\}$, ta có công thức tính hàm tổng thống kê của phân bố chính tắc:

$$\boxed{Z = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}}} \quad (\text{VIII.98})$$

c) Toán tử thống kê chính tắc lớn

Khi ta có hệ \mathcal{S} trao đổi hạt và năng lượng với hệ trữ hạt \mathcal{R} có nhiệt độ T và thế hóa học μ , ta có các phương trình cho các trạng thái dừng $|\ell\rangle$:

$$\hat{H}|\ell\rangle = E_\ell|\ell\rangle \quad (\text{VIII.99a})$$

$$\hat{N}|\ell\rangle = N_\ell|\ell\rangle \quad (\text{VIII.99b})$$

với \hat{H} và \hat{N} là toán tử Hamilton và *toán tử số hạt*.

Ta nói rằng khi \mathcal{S} cân bằng với \mathcal{R} , xác suất P_ℓ để \mathcal{S} ở trạng thái $|\ell\rangle$ được cho bởi:

$$P_\ell = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \quad (\text{VIII.100})$$

với

$$Z = \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \quad (\text{VIII.101})$$

Từ đó, tương tự với phân bố chính tắc, ta cũng suy ra được hệ thức tính toán tử thống kê cho phân bố chính tắc lớn:

$$\rho^* = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \quad (\text{VIII.102})$$

Với Z là hàm tổng thống kê lớn được tính bởi:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \quad (\text{VIII.103})$$

Ví dụ: Ta xét trường hợp một hạt tự do có khối lượng m ở trong một khối lập phương kích thước L . Toán tử Hamilton của hạt được cho bởi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{VIII.104})$$

trong khi hàm riêng của \hat{H} thỏa điều kiện biên tuần hoàn

$$\Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y+L, z) = \Psi(x, y, z+L) = \Psi(x, y, z) \quad (\text{VIII.105})$$

sẽ có dạng

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (\text{VIII.106})$$

và trị riêng có dạng

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (\text{VIII.107})$$

với

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}. \quad (\text{VIII.108})$$

(\vec{n} là vectơ có các thành phần là các số nguyên $0, \pm 1, \pm 2, \dots$)

Trong biểu diễn tọa độ, để tính ma trận thống kê chính tắc, ta viết:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | e^{-\beta\hat{H}} | \vec{r}' \rangle &= \sum_E \langle \vec{r} | E \rangle e^{-\beta E} \langle E | \vec{r}' \rangle \\ &= \sum_E e^{-\beta E} \Psi_E(\vec{r}) \Psi_E^*(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (\text{VIII.109})$$

Với $\Psi_E(\vec{r})$ cho bởi (VIII.106), ta có:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r}' \rangle &= \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2 + i \vec{k}(\vec{r} - \vec{r}') \right] \\
&\rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2 + i \vec{k}(\vec{r} - \vec{r}') \right] d\vec{k} \quad (\text{VIII.110}) \\
&= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2 \right].
\end{aligned}$$

Từ đó, ta có

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) &= \int \langle \vec{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r} \rangle d\vec{r} \\
&= V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (\text{VIII.111})
\end{aligned}$$

Đó là biểu thức của hàm tổng thống kê của một hạt trong một hộp có thể tích V .
Từ các hệ thức (VIII.110 và 111), ta có được công thức tính ma trận mật độ:

$$\langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle = \frac{1}{V} \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2 \right]. \quad (\text{VIII.112})$$

Cuối cùng, ta hãy thử tính giá trị trung bình của năng lượng

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = -\frac{\hbar^2}{2mV} \int \nabla^2 \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2 \right] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2\beta V} \int \left[3 - \frac{m}{2\beta\hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2 \right] \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2 \right] d\vec{r} \Rightarrow \langle \hat{H} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (\text{VIII.113}) \\
&= \frac{3}{2\beta}
\end{aligned}$$

kết quả mà ta chờ đợi.

(Ta cũng có thể tính $\langle \hat{H} \rangle$ theo cách khác:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}). \quad \square \quad (\text{VIII.114})$$

BÀI TẬP

BT VIII.1 Chứng minh rằng nếu toán tử thống kê $\hat{\rho}$ thỏa một trong hai điều kiện:

(i) $\rho^2 = \rho$

(ii) $\text{Tr} \rho^2 = 1$

thì ta có trạng thái thuần nhất.

BT VIII.2 Chứng minh các tính chất sau của toán tử thống kê

1) toán tử thống kê là hermitic.

2) toán tử thống kê luôn dương hay bằng không ($\langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle \geq 0, \forall | \varphi \rangle$).

BT VIII.3 Chứng minh các hệ thức (VIII.102, 103) cho toán tử thống kê trong phân bố chính tắc lớn

$$\rho^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})},$$

$$Z = \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}.$$

Chương IX

THỐNG KÊ LƯỢNG TỬ: KHÍ FERMI LÍ TƯỜNG

- IX.A Tính chất tổng quát
- IX.B Khí Fermi lí tường ở nhiệt độ thấp
- IX.C Khí electron trong kim loại

Trong chương này và chương tiếp theo, ta sẽ xét các hệ hạt đồng nhất và chú ý đến các hiệu ứng lượng tử một cách chính xác liên hệ đến tiên đề đối xứng trong cơ học lượng tử, đồng thời giả sử rằng tương tác giữa các hạt là không đáng kể, tức là hệ hạt được xem như độc lập.

Cần phải nhấn mạnh rằng giả thiết sự độc lập giữa các hạt rất ít gặp trong tự nhiên, vì hiệu ứng lượng tử chỉ xuất hiện rõ ràng ở nhiệt độ rất thấp và các hệ vật lý ta gặp rất hiếm khi có thể được xem như là hệ hạt độc lập. Một ví dụ mà ta có thể dùng phép gần đúng “trường trung bình” để xem như các hệ hạt là độc lập là trường hợp hệ các electron trong mạng tinh thể, mà ta sẽ xét chi tiết ở phần IX.C.

IX.A Tính chất tổng quát

IX.A.1 Khái niệm khí Fermi lí tường

Hệ khí Fermi lí tường là hệ các hạt đồng nhất, độc lập, không phân biệt được và có spin bán nguyên ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) tức là theo tiên đề đối xứng trong cơ học lượng tử, có vectơ trạng thái ket (hoặc là hàm sóng trong biểu diễn tọa độ) là phản đối xứng. Vậy, các fermion tuân theo nguyên lí loại trừ Pauli: hai fermion đồng nhất không thể ở cùng một trạng thái riêng lẻ. Nói cách khác, số fermion ở trong một trạng thái riêng lẻ (λ) chỉ có thể là 0 hoặc 1: $N_\lambda = 0, 1$. Vậy, các fermion phân bố theo thống kê Fermi-Dirac.

Các electron, các proton và neutron có spin $s = \frac{1}{2}$, nên đều là các fermion. Đối với một nguyên tử trung hòa về điện, thì nếu số các hạt cấu thành (gồm electron, proton và neutron) là số lẻ thì sẽ là fermion, ví dụ như đồng vị ^3He .

IX.A.2 Các đại lượng đặc trưng

a) Số hạt trung bình ở một trạng thái riêng lẻ (λ)

Theo hệ thức (V.26) của chương V, ta biết rằng số hạt trung bình chiếm đóng một trạng thái riêng lẻ (λ) có năng lượng ε_λ được tính:

$$\bar{N}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad (\text{IX.1})$$

trong đó, $\beta = \frac{1}{kT}$ và μ là thế hóa học của hệ, đầu tiên không có giá trị giới hạn nào.

Với biểu thức trên, ta có

$$0 \leq \bar{N}_\lambda \leq 1, \quad (\text{IX.2})$$

nhận xét hoàn toàn hợp lí nếu ta nhớ rằng mỗi trạng thái riêng lẻ (λ) chỉ có nhiều nhất là một hạt.

Để khảo sát sự biến thiên của $\bar{N}_\lambda(\varepsilon_\lambda)$ theo mức năng lượng ε_λ , ta có thể xem như năng lượng biến thiên liên tục: $\varepsilon_\lambda \rightarrow \varepsilon$, và không bị chặn bởi các mức năng lượng cơ bản ε_0 . Khi này ta có hàm số thực

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (\text{IX.3})$$

theo biến số thực ε và có các tham số là μ và T .

Đạo hàm của hàm số này theo ε được tính

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{-\beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{[e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1]^2} < 0 \quad (\text{IX.4})$$

nên hàm $N(\varepsilon)$ giảm theo ε ; điều có thể hiểu rằng ở các mức năng lượng lớn, số hạt sẽ ít hơn so với số hạt ở mức năng lượng thấp.

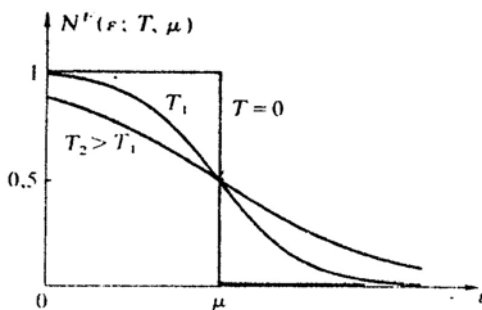
Đường tiệm cận ngang của hàm $N(\varepsilon)$ được xác định bằng cách cho $\varepsilon \rightarrow \infty : N(\varepsilon) \rightarrow 0$. Vậy, đường biểu diễn $N(\varepsilon)$ nhận trục hoành ε làm đường tiệm cận ngang.

Ta dễ dàng thấy rằng đường biểu diễn có tâm đối xứng tại điểm $I(\varepsilon = \mu, \frac{1}{2})$ và tại giá trị $\varepsilon = \mu$, đường biểu diễn có điểm uốn.

Vai trò của tham số nhiệt độ T được xác định bằng cách cho $T \rightarrow 0_+$, tức là $\beta \rightarrow +\infty$. Khi này

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \rightarrow +\infty \quad (\text{tức là } N(\varepsilon) \rightarrow 0) \quad \text{nếu: } \varepsilon > \mu,$$

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \rightarrow 0_+ \quad (\text{tức là } N(\varepsilon) \rightarrow 1) \quad \text{nếu: } \varepsilon < \mu.$$



H.IX.1

Vậy ở nhiệt độ T rất nhỏ, đường biểu diễn $N(\varepsilon)$ có dạng bậc thang tại $\varepsilon = \mu$.

Ta có thể hiểu rằng ở nhiệt độ $T \cong 0$, các mức năng lượng $\varepsilon < \mu$ đều bị chiếm và các mức năng lượng $\varepsilon > \mu$ đều bỏ trống. Khi nhiệt độ tăng lên, $\bar{N}(\varepsilon) \neq 0$ với $\varepsilon > \mu$ nên một số hạt bắt đầu chiếm các mức năng lượng lớn hơn thế hóa học này.

b) Các đại lượng chính tắc lớn

- Số hạt trung bình của hệ:

$$\bar{N} = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_\lambda = \sum_{(\lambda)} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad (\text{IX.5})$$

- Hàm tổng thống kê lớn:

$$\mathbf{Z} = \prod_{(\lambda)} \xi_\lambda \quad (\text{IX.6a})$$

với

$$\xi_\lambda = \sum_{N_\lambda=0,1} e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}.$$

$$\Rightarrow \xi_\lambda = \frac{1}{1 - \bar{N}_\lambda} \quad (\text{IX.6b})$$

• Năng lượng trung bình của hệ:

$$\bar{E} = \sum_{(\lambda)} \epsilon_\lambda \bar{N}_\lambda = \sum_{(\lambda)} \frac{\epsilon_\lambda}{e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad (\text{IX.7})$$

• Thế lớn:

$$J = -kT \ln \mathbf{Z} = -kT \ln \left(\prod_{(\lambda)} \xi_\lambda \right) = -kT \sum_{(\lambda)} \ln \xi_\lambda$$

$$J = kT \sum_{(\lambda)} \ln(1 - \bar{N}_\lambda). \quad (\text{IX.8})$$

• Áp suất chính tắc lớn:

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} \left[-kT \sum_{(\lambda)} \ln \xi_\lambda \right].$$

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \sum_{(\lambda)} (\ln \xi_\lambda). \quad (\text{IX.9})$$

• Entropi chính tắc lớn:

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left[-kT \sum_{(\lambda)} \ln \xi_\lambda \right]$$

$$S = -k \sum_{(\lambda)} \left[(1 - \bar{N}_\lambda) \ln(1 - \bar{N}_\lambda) + \bar{N}_\lambda \ln \bar{N}_\lambda \right]. \quad (\text{IX.10})$$

IX.A.3 Trường hợp phổ năng lượng phân bố liên tục

a) Số trạng thái vi mô khả dĩ. Năng lượng

Ta xét hệ hạt đồng nhất mà qui luật chuyển động có thể mô tả gần đúng trong không gian pha. Gọi g là bậc suy biến của mỗi mức năng lượng. Khi này, vì các mức năng lượng xem như phân bố liên tục nên ta có thể tính mật độ trạng thái trên một đơn vị năng lượng. Bài toán này có thể giải chính xác bằng cách xét hàm sóng tương ứng với một hạt chuyển động với điều kiện biên (xem Vấn đề I.C_Mật độ trạng thái của khí lí tưởng).

Tuy nhiên, để tìm mật độ trạng thái cho một hạt, ta có thể lí luận một cách đơn giản như sau:

Ta biết rằng trong thể tích pha nguyên tố $d\bar{q}d\bar{p}$ của không gian pha tương ứng với một hạt, số trạng thái của hạt có tọa độ suy rộng trong khoảng $(\bar{q}, \bar{q} + d\bar{q})$ và có động lượng trong khoảng $(\bar{p}, \bar{p} + d\bar{p})$ được tính:

$$d\Omega(\bar{q}, \bar{p}) = \frac{g}{h^3} d\bar{q}d\bar{p}, \quad (\text{IX.11})$$

với $h = 2\pi\hbar$ và g là bậc suy biến của mức năng lượng ϵ tương ứng.

Để có số trạng thái có động lượng trong khoảng $(\bar{p}, \bar{p} + d\bar{p})$, ta lấy tích phân theo biến \bar{q} trong toàn thể tích V :

$$d\Omega(\bar{p}) = \int \frac{g}{h^3} d\bar{q}d\bar{p} = \frac{g}{h^3} d\bar{p} \int_V d\bar{q}$$

$$d\Omega(\vec{p}) = \frac{Vg}{h^3} d\vec{p}. \quad (\text{IX.12})$$

Để tính số trạng thái có *độ lớn* động lượng trong khoảng $(p, p + dp)$, ta dùng hệ thức

$$d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin\theta dp d\theta d\varphi \quad (\text{IX.13})$$

và lấy tích phân trong toàn không gian theo θ và φ :

$$d\Omega(p) = \frac{Vg}{h^3} \int_{\theta, \varphi} p^2 \sin\theta dp d\theta d\varphi = \frac{Vg}{h^3} p^2 dp \int_{-\pi}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Hai tích phân của vế phải được tính dễ dàng bằng 4π , và như vậy:

$$d\Omega(p) = \frac{4\pi Vg}{h^3} p^2 dp \quad (\text{IX.14})$$

Đặt

$$\alpha = \frac{4\pi Vg}{h^3}, \quad (\text{IX.15a})$$

ta có

$$d\Omega(p) = \alpha p^2 dp. \quad (\text{IX.15b})$$

• Để xét số trạng thái $d\Omega(\varepsilon)$ có năng lượng trong khoảng $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ tương ứng với động lượng có độ lớn trong khoảng $(p, p + dp)$ trong trường hợp hạt chuyển động phi tương đối tính, ta dùng hệ thức giữa năng lượng và động lượng:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad (\text{IX.16})$$

$$d\varepsilon = \frac{p dp}{m}. \quad (\text{IX.17})$$

Thay giá trị của p và dp tính theo hai công thức trên vào (IX.15), ta có

$$d\Omega(\varepsilon) = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (\text{IX.18})$$

Đặt

$$\alpha' = \frac{2\pi Vg}{h^3} (2m)^{3/2}, \quad (\text{IX.19a})$$

ta có

$$d\Omega(\varepsilon) = \alpha' \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (\text{IX.19b})$$

Cần chú ý rằng các hệ thức (IX.14, 15a, và 15b) có tính tổng quát, trong khi các hệ thức (IX.18, 19a, và 19b) chỉ có giá trị cho trường hợp cổ điển phi tương đối tính. Nếu chuyển động của hạt là tương đối tính hoặc siêu tương đối tính, ta phải thay các công thức (IX.16) và (IX.17) bằng các công thức thích hợp.

Khi trường hợp chuyển động phi tương đối tính được áp dụng, ta có công thức tính số hạt của hệ suy ra từ trường hợp phổ năng lượng gián đoạn ($N = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_{\lambda}$):

$$N = \int \bar{N}(\varepsilon) d\Omega(\varepsilon) \quad (\text{IX.20})$$

$$N = \alpha' \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} . \quad (\text{IX.21})$$

Và từ hệ thức

$$E = \sum_{(\lambda)} \bar{N}_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} ,$$

ta có

$$E = \int \varepsilon \bar{N}(\varepsilon) d\Omega(\varepsilon) \quad (\text{IX.22})$$

$$E = \alpha' \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (\text{IX.23})$$

Các công thức trên có được từ nhận xét rằng vì $d\Omega(\varepsilon)$ là số trạng thái có năng lượng trong khoảng $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ và $\bar{N}(\varepsilon)$ là số hạt trung bình có năng lượng ε , nên $\bar{N}(\varepsilon)d\Omega(\varepsilon)$ phải là số hạt có năng lượng phân bố trong khoảng $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$.

b) Thế lớn

Phát xuất từ hệ thức tính thế lớn J trong trường hợp cho năng lượng phân bố gián đoạn (IX.8), ta có công thức sau trong trường hợp phổ năng lượng phân bố liên tục:

$$J = kT \int_0^{+\infty} \ln(1 - \bar{N}) d\Omega(\varepsilon) . \quad (\text{IX.24})$$

Với biểu thức của $d\Omega(\varepsilon)$ tính theo (IX.19b), ta có

$$J = kT\alpha' \int_0^{+\infty} \ln(1 - \bar{N}) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon . \quad (\text{IX.25})$$

Để tính tích phân trong công thức trên, ta dùng phương pháp tích phân từng phần bằng cách đặt:

$$\begin{aligned} v &= \ln(1 - \bar{N}) \\ du &= \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \Rightarrow u = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \end{aligned}$$

Vì

$$v = \ln(1 - \bar{N}) = \ln\left(\frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}\right) = -\ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})$$

theo (IX.14), nên:

$$dv = \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} = \beta \bar{N} d\varepsilon$$

Vậy

$$\begin{aligned} J &= kT\alpha' \int_0^{+\infty} v du = kT\alpha' \left[uv \Big|_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} u dv \right] \\ &= kT\alpha' \left[-\frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \right]_0^{\infty} - kT\alpha' \frac{2}{3} \beta \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \bar{N} d\varepsilon . \end{aligned}$$

Số hạng đầu tiên trong công thức trên triệt tiêu vì

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \varepsilon^{3/2} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) = 0 .$$

Vậy

$$J = -\frac{2}{3} \alpha' \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{1 - e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}. \quad (\text{IX.26})$$

So sánh biểu thức trên với (IX.23), ta thấy:

$$\boxed{J = -\frac{2}{3} E}. \quad (\text{IX.27})$$

c) Áp suất

Để tìm công thức tổng quát tính áp suất của hệ khí Fermi, ta xét hệ \mathcal{S} là phần hợp của hai hệ nhỏ \mathcal{S}_1 và \mathcal{S}_2 : $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$. Vì thế lớn là đại lượng cộng tính nên nếu gọi J là thế lớn của \mathcal{S} và J_1, J_2 là thế lớn của $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$, ta có

$$J = J_1 + J_2.$$

Do đó, nếu ta có thể tích V' của một hệ được phân làm α phần nhỏ, mỗi phần có thể tích V , ta sẽ có

$$J(T, \mu, V') \equiv J(T, \mu, \alpha V) = \alpha J(T, \mu, V).$$

Vậy

$$\frac{\partial J(T, \mu, V')}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} [\alpha J(T, \mu, V)] = J(T, \mu, V). \quad (\text{IX.28})$$

Mặt khác, ta cũng có

$$\frac{\partial J(T, \mu, V')}{\partial \alpha} = \frac{\partial J(T, \mu, V')}{\partial V'} \frac{\partial V'}{\partial \alpha} = V' \frac{\partial J(T, \mu, V')}{\partial V'}$$

Nhưng ta biết rằng áp suất chính tắc lớn được tính theo công thức:

$$p = -\frac{\partial J(T, \mu, V')}{\partial V'},$$

nên

$$\frac{\partial J(T, \mu, V')}{\partial \alpha} = -pV'. \quad (\text{IX.29})$$

So sánh (IX.28) với (IX.29), ta có:

$$\boxed{p = -\frac{J}{V}}. \quad (\text{IX.30a})$$

Vậy, từ hệ thức tính thế lớn theo năng lượng (IX.27), ta có

$$\boxed{p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}}. \quad (\text{IX.30b})$$

cho phép tính áp suất của hệ một khi năng lượng của hệ được xác định.

d) Giới hạn cổ điển của hệ khí Fermi

Cần nhớ rằng các hiệu ứng lượng tử của hệ hạt fermion chỉ biểu hiện rõ ở nhiệt độ thấp, còn với điều kiện nhiệt độ cao, ta phải tìm lại kết quả của hệ khí cổ điển. Thật vậy, trong trường hợp $e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \gg 1$ với mọi giá trị $\varepsilon > 0$, từ công thức (IX.21) tính số hạt của hệ:

$$N = \alpha' \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1},$$

ta có được:

$$N = \alpha' \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} e^{\mu\beta} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \alpha' e^{\mu\beta} \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon . \quad (\text{IX.31})$$

Ta giả sử phép tính có độ chính xác đủ lớn với $\varepsilon_0 = 0$. Khi này, bằng cách đặt biến số phụ: $y = (\beta\varepsilon)^{1/2}$, tích phân trong biểu thức trên được tính:

$$I = \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{\beta^{3/2}} \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} y^2 e^{-y^2} dy .$$

Sử dụng tích phân Poisson, ta có

$$I = \frac{2}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} .$$

Vậy

$$N = \frac{\alpha' e^{\mu\beta} \sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} .$$

Công thức này cho phép ta tính thế hóa học:

$$e^{\mu\beta} = N \frac{2\beta^{3/2}}{\alpha' \sqrt{\pi}} , \quad (\text{IX.32a})$$

$$\mu = -kT \ln \left[\frac{V}{N} (2s+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{IX.32b})$$

bằng cách thay giá trị của α' từ công thức (IX.19a), với $g = 2s+1$.

Tương tự trên, ta có thể tính năng lượng E từ công thức (IX.23):

$$E = \alpha' e^{\mu\beta} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon . \quad (\text{IX.33})$$

Các công thức của tích phân Poisson cho:

$$\int_0^{+\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{\beta^{5/2}} \int_0^{+\infty} y^4 e^{-y^2} dy = \frac{2}{\beta^{5/2}} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi} .$$

$$E = \frac{3\sqrt{\pi} \alpha' e^{\beta\mu}}{4\beta^{5/2}} . \quad (\text{IX.34})$$

Sử dụng hệ thức (IX.34a) của $e^{\beta\mu}$, ta có

$$E = \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} \cdot \alpha' \cdot N \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi} \alpha'} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} ,$$

tức là

$$E = \frac{3}{2} NkT , \quad (\text{IX.35})$$

kết quả mà ta đã biết của cơ học thống kê cổ điển.

Đồng thời, từ hệ thức tổng quát (IX.30b) tính áp suất p theo E : $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$, ta suy ra lại được phương

trình trạng thái của khí lí tưởng:

$$pV = NkT . \quad (\text{IX.36})$$

IX.B Khí Fermi lí tưởng ở nhiệt độ thấp

Ta đã thấy ở trên là trong trường hợp nhiệt độ cao, thống kê Fermi-Dirac trở thành thống kê Maxwell-Boltzmann, tức là trở thành khí lí tưởng cổ điển, mà ta tìm lại được các kết quả trùng hợp với kết quả đã có được với cơ học thống kê cổ điển. Để thấy rõ các hiệu ứng lượng tử, ta cần xét hệ khí ở nhiệt độ thấp. Đầu tiên, ta sẽ xét trường hợp giới hạn nhiệt độ tuyệt đối rất nhỏ, có thể xem như bằng không, và sau đó sẽ xét trường hợp nhiệt độ thấp.

IX.B.1 Khí Fermi lí tưởng hoàn toàn suy biến

a) Mức năng lượng Fermi

Ta xét trường hợp nhiệt độ đủ thấp (β đủ lớn) để có thể xem như thừa số Fermi

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \rightarrow +\infty \quad \text{nếu } \varepsilon > \mu,$$

và

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \rightarrow -\infty \quad \text{nếu } \varepsilon < \mu,$$

tức là số hạt trung bình ở trạng thái (λ) được tính:

$$\bar{N}_\lambda \rightarrow 0_+ \quad \text{nếu } \varepsilon > \mu,$$

và

$$\bar{N}_\lambda \rightarrow 1 \quad \text{nếu } \varepsilon < \mu.$$

Khi này đường biểu diễn $\bar{N}_\lambda(\varepsilon)$ theo năng lượng ε có dạng bậc thang tại giá trị $\varepsilon = \mu_0$. Giá trị đặc biệt này của thế hóa học, tại đó hàm $\bar{N}_\lambda(\varepsilon)$ gián đoạn, được gọi là *mức Fermi*. Vậy, mức Fermi được định nghĩa là thế hóa học ở nhiệt độ không tuyệt đối. Và khi này, hệ khí Fermi được gọi là *khí Fermi hoàn toàn suy biến*.

Ý nghĩa vật lí của hiện tượng trên có thể được hiểu là ở nhiệt độ không, tất cả các mức năng lượng nhỏ hơn $\varepsilon_F = \mu_0$ đều bị chiếm, trong khi tất cả các mức năng lượng lớn hơn ε_F đều bỏ trống. Và khi nhiệt độ tăng lên thì một số hạt sẽ bắt đầu chiếm mức năng lượng lớn hơn mức Fermi.

Vậy, số hạt tổng cộng của hệ được tính theo công thức (IX.19b):

$$N = \int_0^\infty \bar{N} d\Omega(\varepsilon) = \int_0^{\mu_0} d\Omega(\varepsilon) = \alpha' \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (\text{IX.37a})$$

Tích phân ở vế phải của phương trình trên tính dễ dàng cho

$$N = \frac{2}{3} \alpha' \mu_0^{3/2} \quad (\text{IX.37b})$$

Từ công thức tính α' ở (IX.19a), ta có công thức tính mức Fermi:

$$\boxed{\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \cdot \frac{N}{V} \right)^{2/3}}. \quad (\text{IX.38})$$

Ta th

$$K_F = \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \cdot \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (\text{IX.39a})$$

trong đó, K_F là vectơ sóng Fermi được định nghĩa bởi

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m} . \quad (IX.39b)$$

Chú thích:

Ta có thể hiểu khái niệm vectơ sóng \vec{K} như sau:

Xét một hạt chuyển động tự do (không tương tác với các hạt khác) trong một thể tích V . Đầu tiên, ta sẽ không xét đến tác dụng của trường thế. Giả sử hạt là phi tương đối tính có khối lượng m và động lượng \vec{p} . Khi này, hàm sóng $\Psi(\vec{r}, t)$ của hạt phải có dạng sóng phẳng:

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{K}\vec{r} - \omega t)} = \Psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (IX.40)$$

truyền đi theo phương của vectơ sóng \vec{K} và có biên độ A . Năng lượng ε của hạt liên hệ với tần số góc ω qua biểu thức:

$$\varepsilon = \hbar\omega . \quad (IX.41)$$

Thật vậy, hàm sóng $\Psi(\vec{r}, t)$ phải thỏa phương trình Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi . \quad (IX.42)$$

Vì ta có thể xem như thế năng trong thể tích V bằng không, toán tử Hamilton \hat{H} chỉ liên hệ đến động năng của hạt:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta , \quad (IX.43)$$

với

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} . \quad (IX.44)$$

Đặt

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi e^{-i\omega t} = \Psi e^{-(i/\hbar)\varepsilon t} \quad (IX.45)$$

trong đó, Ψ không phụ thuộc thời gian t . Khi đó, phương trình Schrödinger (IX.42) cho ta phương trình Schrödinger không phụ thuộc thời gian:

$$\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi , \quad (IX.46)$$

hay

$$\Delta\Psi + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \Psi = 0 . \quad (IX.47)$$

Phương trình (IX.46) chứng tỏ rằng đại lượng ε tương ứng với các giá trị riêng có thể có được của \hat{H} và do đó, chính là năng lượng của hạt.

Phương trình (IX.47) có nghiệm tổng quát:

$$\Psi = A e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} = A e^{i\vec{K}\vec{r}} , \quad (IX.48)$$

với \vec{K} là vectơ hằng (có các thành phần K_x , K_y và K_z) và được gọi là vectơ sóng. Thay (IX.48) vào (IX.47), ta thấy (IX.47) được thỏa nếu:

$$-(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} = 0$$

tức là:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} . \quad (IX.49)$$

Bởi vì

$$\hat{p}\Psi = -i\hbar\nabla\Psi = \hbar\vec{K}\Psi ,$$

ta có

$$\hat{p} = \hbar \vec{K}. \quad (IX.50)$$

Tóm lại, một hạt tự do có năng lượng ε và động lượng \vec{p} tương ứng với một sóng phẳng có tần số góc ω và vectơ sóng \vec{K} liên hệ với ε và \vec{p} qua các hệ thức Planck-Einstein sau:

$$\varepsilon = \hbar\omega$$

$$\hat{p} = \hbar \vec{K},$$

tức là

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (IX.51)$$

Chính hệ thức này cho phép ta định nghĩa vectơ sóng Fermi trong biểu thức (IX.39a) ở trên.

Theo nhận xét ở trên về mức Fermi μ_0 , ta thấy rằng trong không gian \vec{K} , các vectơ sóng có độ lớn nhỏ hơn K_F sẽ tương ứng với tất cả các trạng thái riêng lẻ bị chiếm đóng tại nhiệt độ $T = 0$, và các vectơ sóng có độ lớn lớn hơn K_F tương ứng với các trạng thái trống. Vậy, trong không gian \vec{K} này, nếu ta vẽ mặt cầu bán kính K_F , mặt cầu này sẽ phân chia các trạng thái bị chiếm với các trạng thái trống. Hình cầu bán kính K_F này được gọi là *hình cầu Fermi*.

Động lượng Fermi, đương nhiên được định nghĩa: $p_F = \hbar K_F$.

Từ định nghĩa của mức Fermi μ_0 , ta có thể định nghĩa *nhiệt độ Fermi* T_F (hay *nhiệt độ suy biến*) bởi hệ thức:

$$\boxed{kT_F = \mu_0} \quad (IX.52)$$

Ta sẽ thấy rằng phép tính gần đúng nhiệt độ không tuyệt đối ở đây sẽ chỉ nghiệm đúng nếu nhiệt độ của hệ là rất nhỏ đối với nhiệt độ Fermi:

$$T \ll T_F. \quad (IX.53)$$

b) Năng lượng toàn phần

Khi nhiệt độ của hệ gần bằng không, năng lượng toàn phần của hệ được tính từ hệ thức (IX.22) và (IX.19b):

$$E_0 = \int_0^{\infty} \varepsilon \bar{N}(\varepsilon) d\Omega(\varepsilon) = \int_0^{\mu_0} \varepsilon d\Omega(\varepsilon) = \alpha' \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

$$E_0 = \frac{2}{5} \alpha' \mu_0^{5/2}. \quad (IX.54)$$

Như vậy:

$$\boxed{E_0 = \frac{3}{5} NkT_F} \quad (IX.55)$$

Giá trị này của năng lượng đặc trưng cho mức năng lượng cơ bản của hệ, là một hệ quả của nguyên lý loại trừ Pauli.

Cũng như trong các nguyên tử, hệ N các fermion độc lập được xếp trong N trạng thái riêng lẻ có năng lượng thấp nhất có thể.

c) Áp suất lượng tử

Từ công thức tổng quát (IX.30b) để tính áp suất, nhận xét rằng vì năng lượng của hệ cho bởi (IX.55), ta có công thức:

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} kT_F = \frac{4}{15} \frac{\alpha'}{V} \mu_0^{5/2}. \quad (\text{IX.56})$$

Hay là

$$p_0 = \frac{2}{15} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{4\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{2} \frac{N}{V} \right)^{5/2}. \quad (\text{IX.57})$$

Vậy, ngay cả ở nhiệt độ gần nhiệt độ không, áp suất Fermi lí tưởng cũng vẫn không triệt tiêu, mà có giá trị p_0 được tính ở trên, được gọi là áp suất lượng tử. Đây cũng là một hệ quả của nguyên lí loại trừ Pauli: ở nhiệt độ $T = 0$, cũng có những fermion có động lượng khác không (có giá trị ở trong khoảng 0 và giá trị tương ứng với động lượng Fermi: $p_F = \hbar K_F$), nên vẫn tồn tại các va chạm của các hạt này với vách ngăn tạo nên áp suất.

IX.B.2 Khí Fermi lí tưởng suy biến

Trong phần này, ta xét trường hợp nhiệt độ T của hệ đủ thấp (năng lượng đặc trưng kT đủ nhỏ) để ta có thể tính gần đúng một số tích phân có dạng:

$$I = \int_0^{+\infty} N(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (\text{IX.58})$$

trong đó:

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (\text{IX.59})$$

được gọi là *hàm Fermi*.

Với điều kiện hàm $\varphi(\varepsilon)$ liên tục đều và khả vi cho $\varepsilon \geq 0$, ta có được (xem phần phụ lục):

$$I = \int_0^{\mu} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right]_{\mu} + \mathcal{O}(T^4). \quad (\text{IX.60})$$

a) *Thế hóa học*

Sử dụng công thức tổng quát (IX.21) tính số hạt N của hệ:

$$N = \alpha' \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

ta thấy (IX.60) được áp dụng với

$$\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$$

cho ta kết quả

$$N = \alpha' \left[\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{1}{2} \mu^{-1/2} \right) + \mathcal{O}(T^4) \right]. \quad (\text{IX.61})$$

Nhưng từ công thức (IX.37b) tính N theo mức Fermi: $N = \frac{2}{3} \alpha' \mu_0^{3/2}$, ta có thể đặt

$$\mu = \mu_0 [1 + aT^2 + \mathcal{O}(T^4)],$$

và tìm được:

$$a = -\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k}{\mu_0} \right)^2.$$

Từ đó:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]. \quad (\text{IX.62})$$

Hay ta cũng tính được thế hóa học này theo nhiệt độ Fermi T_F :

$$\mu = kT_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}\left(\frac{T}{T_F}\right)^4 \right]. \quad (\text{IX.63})$$

b) Năng lượng toàn phần và nhiệt dung ở nhiệt độ thấp

Tương tự trên khi tính thế hóa học μ , ta dùng hệ thức (IX.23) tính năng lượng toàn phần E trong trường hợp tổng quát

$$E = \alpha' \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

và công thức gần đúng (IX.60) với

$$\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2},$$

ta có

$$E = \alpha' \left[\int_0^{\mu} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{d(\varepsilon^{3/2})}{d\varepsilon} \right]_{\mu} + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

$$E = \alpha' \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2} + \mathcal{O}(T^4) \right]. \quad (\text{IX.64})$$

Dùng hệ thức (IX.62) cho μ , ta có

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]. \quad (\text{IX.65})$$

Hoặc tính theo nhiệt độ Fermi và năng lượng toàn phần E_0 ở $T = 0$:

$$E = E_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}\left(\frac{T}{T_F}\right)^4 \right] \quad (\text{IX.66})$$

Hệ thức tính nhiệt dung đẳng tích ở nhiệt độ thấp có được từ $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$:

$$C_V = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[\frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k}{\mu_0} \right)^2 2T + \mathcal{O}(T^3) \right] = \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2}{\mu_0^2} T \quad (\text{IX.67})$$

Tức là ở nhiệt độ thấp, nhiệt dung tỉ lệ với nhiệt độ, hoàn toàn khác với kết quả ta đã có đối với khí lí tưởng cổ điển: $C_V = \frac{3}{2} Nk$ độc lập với nhiệt độ. Điều này cho thấy giới hạn áp dụng cho phép gần đúng cổ điển là với nhiệt độ phải đủ cao.

IX.B.3 Điều kiện áp dụng cho phép tính gần đúng nhiệt độ không

So sánh các hệ thức (IX.52, 55) để tính thế hóa học và năng lượng toàn phần ở phép tính gần đúng nhiệt độ không và các hệ thức (IX.63, 66) để tính các đại lượng này ở nhiệt độ thấp. Ta thấy các công thức này trùng nhau với điều kiện:

$$T \ll T_F.$$

Tức là phép tính gần đúng nhiệt độ không có giá trị nếu nhiệt độ của hệ *rất nhỏ so với nhiệt độ Fermi*

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{6\pi^2 N}{2s+1 V} \right)^{2/3}. \quad (\text{IX.68})$$

Ta nhận xét rằng nhiệt độ Fermi tăng theo mật độ hạt N/V và tỉ lệ nghịch với khối lượng m của hạt, tức là phép tính gần đúng nhiệt độ không càng chính xác khi hệ khí càng đậm đặc và hạt cấu tạo nên hệ khí có khối lượng càng nhỏ. Các điều kiện trên cho phép ta xác định được phép tính gần đúng nhiệt độ không được áp dụng với độ chính xác tương đối.

IX.C Khí electron trong kim loại

IX.C.1 Mô hình các electron tự do, độc lập trong kim loại

Kim loại được cấu tạo bởi các ion hầu như đứng yên và các electron bất định xứ (tức là hàm sóng tương ứng trải trên suốt thể tích của kim loại). Cả hệ là trung hòa về điện. Phương pháp tính gần đúng đơn giản nhất là xem như bỏ qua được các tương tác của electron với các ion mạng tinh thể (các electron xem như các hạt tự do) và tương tác giữa các electron với nhau (các electron là độc lập nhau). Với các giả thiết này thì các electron xem như là tạo nên một hệ khí Fermi tự do trong thể tích V của kim loại, và như vậy, ta có thể sử dụng các kết quả định lượng đã có ở mục IX.B ở trên cho các electron trong kim loại.

Cần biết rằng phép tính gần đúng các electron độc lập ở trên thuộc loại phép tính gần đúng trường trung bình: ta xem như mỗi electron chịu tác dụng của một thế trung bình tạo bởi các ion định xứ ở nút của mạng tinh thể và của tất cả các electron khác (có phân bố điện tích liên tục). Thế trung bình này dĩ nhiên là có tính chu kỳ của mạng tinh thể. Phép gần đúng này cho các kết quả tương đối chính xác cho những trạng thái có năng lượng quanh mức Fermi (với sai số khoảng kT). Người ta chứng minh được rằng trong những điều kiện nêu trên, các electron tương tác có thể xem như các *chuẩn hạt* hầu như độc lập, và, các hạt mà ta gọi là electron ở trên thật ra là các chuẩn hạt để có thể xem như là độc lập.

Ngoài ra, phép gần đúng electron tự do giả thiết rằng mạng tinh thể được thay thế bởi sự phân bố đều điện tích. Như vậy, mỗi electron chuyển động trong môi trường mà mật độ điện tích bằng không do sự bù trừ giữa phân bố do ion và phân bố của các electron khác

(Phân bố điện tích ion có thể xem như liên tục nếu bước sóng lượng tử của các electron rất lớn so với bước của mạng tinh thể: $\lambda \gg a$).

IX.C.2 Các đại lượng đặc trưng

Gọi Z_V là số electron hóa trị của mỗi nguyên tử kim loại, chính số electron này trở thành các electron dẫn tạo thành hệ khí Fermi. Gọi A là khối lượng nguyên tử và ρ là khối lượng riêng của kim loại, như vậy, mỗi đơn vị thể tích có chứa ρ/A mol. Mỗi mol lại có $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ nguyên tử và mỗi nguyên tử cung cấp Z_V electron dẫn nên mật độ electron là

$$n = Z_V N_A \frac{\rho}{A} \quad (\text{IX.69})$$

Độ lớn của n là vào khoảng 10^{23} cm^{-3} (xem bảng IX.1), tức là khoảng 1000 lần lớn hơn mật độ khí cổ điển ở điều kiện thông thường.

Nguyên tố	Z _v	n (10 ²² cm ⁻³)	r _s (Å)	v _F (10 ⁶ cm/s)	μ ₀ (eV)	T _F (10 ⁴ K)
Li	1	4,7	1,7	1,3	4,7	5,5
Na	1	2,6	2,1	1,1	3,2	3,8
K	1	1,4	2,6	0,9	2,1	2,5
Cu	1	8,5	1,4	1,6	7,0	8,2
Ag	1	5,8	1,6	1,4	5,5	6,4
Au	1	5,9	1,6	1,4	5,5	6,4
Mg	2	8,6	1,4	1,6	7,1	8,2
Fe	2	17,0	1,1	2,0	11,1	13,0
Al	3	18,1	1,1	2,0	11,7	13,6
Pb	4	13,2	1,2	1,8	9,5	11,0

Bảng IX.1 (B.Diu *et al*)

Trong bảng trên, ta thấy có nêu ra đại lượng r_s, được định nghĩa là bán kính khối cầu chứa trung bình một electron, tức là có thể tích bằng 1/n:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} . \quad (\text{IX.70})$$

Độ lớn của r_s của hệ khí electron trong kim loại là vào khoảng vài Å.

Đại lượng v_F là vận tốc Fermi, tức là vận tốc của một electron có năng lượng Fermi được tính bởi:

$$v_F = \frac{\hbar K_F}{m_e} , \quad (\text{IX.71})$$

có độ lớn đáng kể, bằng khoảng 1% vận tốc ánh sáng trong chân không.

Các giá trị của mức Fermi và nhiệt độ Fermi được tính theo các công thức:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m_e} , \quad (\text{IX.72})$$

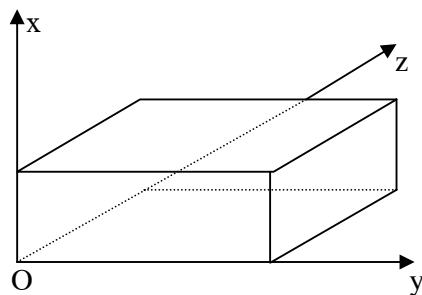
và

$$T_F = \frac{\mu_0}{k} = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2km_e} . \quad (\text{IX.73})$$

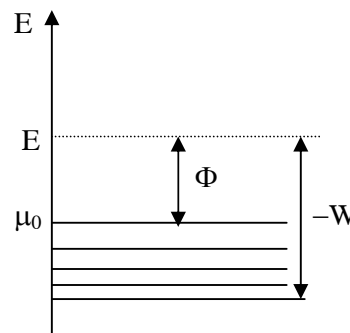
Ta thấy đối với kim loại, T_F có giá trị nhỏ nhất là vào khoảng 10⁴. Tức là ở nhiệt độ T thông thường, ta có T << T_F: các electron dẫn trong kim loại tạo thành hệ khí Fermi suy biến ở nhiệt độ mà kim loại còn ở thể rắn.

Như ta đã thấy qua hệ thức (IX.67), nhiệt dung của hệ khí electron tỉ lệ với nhiệt độ. Tuy nhiên, cần nhớ rằng sự đóng góp vào nhiệt dung chủ yếu do dao động của các ion ở nút mạng tinh thể, còn ảnh hưởng của hệ khí electron chỉ thấy rõ ở nhiệt độ thấp.

IX.C.3 Hiệu ứng nhiệt ion. Định luật Richardson- Dushman



H.IX.2



H.IX.3

Mặc dù được xem như chuyển động hầu như tự do trong thể tích V của kim loại, ngay khi đến gần bề mặt kim loại này, các electron chịu tác dụng của hàng rào thế có độ lớn $-W$. Chỉ có những electron có động năng đủ lớn mới vượt qua khỏi hàng rào thế này và ra khỏi kim loại. Ở nhiệt độ thông thường, số electron này rất ít. Tuy nhiên, khi nhiệt độ của hệ lớn hơn, số electron ra khỏi bề mặt kim loại trở nên đáng kể. Đó là hiệu ứng nhiệt ion mà ta sẽ khảo sát định lượng ở đây:

Theo công thức (IX.12), số electron có động lượng trong khoảng \vec{p} và $\vec{p} + d\vec{p}$ với $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ được tính:

$$dN(\vec{p}) = \bar{N}(\varepsilon) d\Omega(\vec{p}) , \quad (\text{IX.74})$$

với

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_0)} + 1} , \quad (\text{IX.75})$$

và

$$d\Omega(\vec{p}) = \frac{Vg}{h^3} d\vec{p} = \frac{2V}{h^3} dp_x dp_y dp_z , \quad (\text{IX.76})$$

vì đối với electron, bậc suy biến g được tính:

$$g = 2s + 1 = 2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2 .$$

(do spin của electron bằng $s = \frac{1}{2}$).

Sự phân bố của electron theo p_x được tính:

$$dN(p_x) = \frac{2V}{h^3} dp_x \int \frac{dp_y dp_z}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_0)} + 1} . \quad (\text{IX.77})$$

Nhưng trong hệ tọa độ cực tương đương với hệ trục Descartes của (p_y, p_z) :

$$dp_y dp_z = p' dp' d\theta' . \quad (\text{IX.78})$$

Vậy

$$dN(p_x) = \frac{2V dp_x}{h^3} \int_{p'=0}^{\infty} \int_{\theta'=0}^{2\pi} \frac{p' dp' d\theta'}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_0)} + 1} . \quad (\text{IX.79})$$

Với năng lượng ε được tính:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p'^2}{2m} . \quad (\text{IX.80})$$

$$e^{\beta(\varepsilon - \mu_0)} = e^{-\beta\mu_0} e^{\beta\varepsilon} = e^{-\beta\mu_0} e^{\beta(p_x^2/2m + p'^2/2m)}$$

$$e^{\beta(\varepsilon - \mu_0)} = Ae^u \quad (\text{IX.81})$$

trong đó:

$$A = e^{\beta(p_x^2/2m - \mu_0)} , \quad (\text{IX.82a})$$

và

$$u = \frac{\beta p'^2}{2m} . \quad (\text{IX.82b})$$

Do đó, phương trình (IX.79) được viết:

$$dN(p_x) = \frac{4\pi V dp_x}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{p' dp'}{Ae^u + 1} . \quad (\text{IX.83})$$

Vì

$$du = \frac{\beta}{m} p' dp',$$

ta có

$$dN(p_x) = \frac{4\pi V dp_x}{h^3} \frac{m}{\beta} \int_0^\infty \frac{du}{Ae^u + 1}. \quad (\text{IX.84})$$

Đặt tích phân trong vế phải là:

$$I = \int_0^\infty \frac{du}{Ae^u + 1} = \int_0^\infty \frac{e^{-u} du}{A + e^{-u}} = -\left[\ln(A + e^{-u})\right]_0^\infty$$

$$I = \ln(A + 1) - \ln(A)$$

$$\Rightarrow I = \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right). \quad (\text{IX.85})$$

Vậy

$$dN(p_x) = \frac{4\pi mkTV}{h^3} \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right) dp_x. \quad (\text{IX.86})$$

Mật độ số electron theo phương p_x được tính:

$$\frac{dN(p_x)}{V} = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right) dp_x \quad (\text{IX.87})$$

Vì sau thời gian dt , mật độ số electron vượt qua một diện tích S vuông góc với thành phần $p_x \vec{i}$ là

$$v_x dt S \frac{dN(p_x)}{V}, \quad (\text{IX.88})$$

nên mật độ điện tích được tính bởi:

$$dQ_x = ev_x dt S \frac{dN(p_x)}{V} \quad (\text{IX.89})$$

và mật độ dòng điện tích được tính

$$dJ_x = \frac{dQ_x}{Sdt} = ev_x \frac{dN(p_x)}{V} = \frac{e}{m} p_x \frac{dN(p_x)}{V}. \quad (\text{IX.90})$$

Với $\frac{dN(p_x)}{V}$ tính theo (IX.87), ta có

$$dJ_x = \frac{4\pi ekT}{h^3} p_x dp_x \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right). \quad (\text{IX.91})$$

Gọi ε_x là năng lượng tương ứng với thành phần p_x của động lượng:

$$\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} \quad (\text{IX.92a})$$

$$\Rightarrow d\varepsilon_x = \frac{p_x dp_x}{m} \quad (\text{IX.92b})$$

Vậy

$$dJ_x = \frac{4\pi emkT}{h^3} \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right) d\varepsilon_x. \quad (\text{IX.93})$$

Để electron có thể thoát ra khỏi bề mặt kim loại, ta phải có $\varepsilon_x \geq -W$, với $-W$ là giếng thế sinh ra do các ion trong mạng tinh thể, nên mật độ dòng điện tích bão hòa theo phương vuông góc với bề mặt này là

$$J_{\text{sat}} = \frac{4\pi emkT}{h^3} \int_{-W}^{+\infty} \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right) d\varepsilon_x, \quad (\text{IX.94})$$

với

$$A = e^{\beta(p_x^2/2m - \mu_0)} = e^{\beta(\varepsilon_x - \mu_0)}. \quad (\text{IX.95})$$

Vì chỉ những electron có năng lượng đủ lớn mới thoát được ra khỏi bề mặt kim loại

$$\beta(\mu_0 - \varepsilon_x) \gg 1 \Leftrightarrow \ln\left(1 + \frac{1}{A}\right) \cong \frac{1}{A} = e^{\beta(\mu_0 - \varepsilon_x)} \quad (\text{IX.96})$$

Vậy, phương trình (IX.94) trở thành

$$J_{\text{sat}} = \frac{4\pi emkT}{h^3} \int_{-W}^{+\infty} e^{\beta(\mu_0 - \varepsilon_x)} d\varepsilon_x \quad (\text{IX.97})$$

$$J_{\text{sat}} = \frac{4\pi emkT}{h^3} \frac{1}{\beta} \left[-e^{\beta(\mu_0 - \varepsilon_x)} \right]_{-W}^{+\infty}$$

$$J_{\text{sat}} = \frac{4\pi emk^2}{h^3} T^2 e^{\beta(\mu_0 + W)}. \quad (\text{IX.98})$$

Nhưng vì

$$-W = \mu_0 + \Phi, \quad (\text{IX.99})$$

với Φ là công thoát, nên ta có

$$\boxed{J_{\text{sat}} = \frac{4\pi emk^2}{h^3} T^2 e^{-\Phi/kT}}. \quad (\text{IX.100})$$

Công thức trên chứng tỏ rằng mật độ dòng điện tích bão hòa J_{sat} tỉ lệ với $T^2 e^{-\Phi/kT}$. Đó là nội dung của định luật Richardson-Dushman về hiện tượng nhiệt ion.

BÀI TẬP

BT IX.1 Chứng minh rằng đường biểu diễn của hàm Fermi theo năng lượng ε với các tham số T và μ :

$$N(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

nhận điểm $I(\mu, 1/2)$ làm tâm đối xứng.

BT IX.2 Hãy chứng minh hệ thức (IX.10):

$$S = -k \sum_{(\lambda)} \left[(1 - \bar{N}_\lambda) \ln(1 - \bar{N}_\lambda) + \bar{N}_\lambda \ln \bar{N}_\lambda \right]$$

cho entropi của phân bố chính tắc lớn.

BT IX.3 Hãy chứng minh các hệ thức (IX.64 và 67) cho thế hóa học và năng lượng của khí Fermi suy biến:

$$1) \quad \mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right]$$

$$2) \quad E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right], \text{ với } E_0 = \frac{3}{5} N \mu_0.$$

BT IX.4 Biết rằng năng lượng của một hạt tương đối tính có khối lượng tĩnh m_0 và động lượng \vec{p} được tính:

$$\varepsilon = c \sqrt{m_0^2 c^2 + p^2}.$$

Xét trường hợp vận tốc của hạt là rất lớn: $|\vec{p}| \gg m_0 c$ (chuyển động siêu tương đối tính). Hãy tính:

Mức năng lượng Fermi $\mu_0 = \varepsilon_F$ và năng lượng toàn phần E_0 của hệ khí Fermi lí tưởng hoàn toàn suy biến.

BT IX.5 Xét các electron dẫn trong đồng được xem như hệ khí Fermi lí tưởng hoàn toàn suy biến.

1) Dùng công thức tính số trạng thái $d\Omega(p)$ có độ lớn động lượng trong khoảng $(p, p+dp)$ để tính trực tiếp động lượng Fermi p_F . Suy ra công thức tính mức Fermi $\mu_0 = \varepsilon_F$.

2) Các định giá trị số $\mu_0 = \varepsilon_F$ đối với các electron dẫn trong đồng. Cho biết khối lượng riêng của đồng là $\rho = 9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Khối lượng nguyên tử của đồng là 63,6 g/mol, và mỗi nguyên tử đồng cho một electron dẫn. Cho biết: $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

3) Giải thích tại sao ngay cả ở nhiệt độ 10^3 K , thống kê Maxwell-Boltzmann vẫn không thể áp dụng được cho các electron dẫn trong đồng, nếu ta giả sử rằng mức Fermi $\mu_0 = \varepsilon_F$ không thay đổi theo nhiệt độ.

VẤN ĐỀ IX.A

Áp dụng của thống kê Fermi-Dirac trong vật lý thiên văn: tính áp suất lượng tử trong sao lùn trắng
(Đề thi học kỳ môn Vật lý Thống kê, Lý 4, năm học 2000-2001)

Sao lùn trắng (LT) gồm hai khí xem như tách biệt nhau: khí electron có mật độ hạt $\frac{N}{V} \approx 1.5 \times 10^{30} \text{ cm}^{-3}$ và

khí gồm những ion với mật độ hạt có độ lớn tương đương. Nhiệt độ của sao này vào khoảng $T \approx 10^7 \text{ K}$. Do mật độ hạt có độ lớn đáng kể như trên, áp suất do lực hấp dẫn trong sao có khuynh hướng làm cho thể tích sao co rút lại là rất lớn. Những nghiên cứu gần đây cho thấy áp suất này được cân bằng với áp suất lượng tử của khí electron tạo nên sao làm cho sao LT được bền vững (S. Chandrasekhar, giải Nobel Vật lý 1983). Trong phần sau, ta sẽ xét một mô hình đơn giản của sao LT nhằm giải thích sự bền vững của sao này. Ta sẽ chỉ để ý đến khí electron, với spin của electron bằng $s = \frac{1}{2}$.

A/ Khí electron hoàn toàn suy biến trong sao LT.

Giả sử hệ khí electron là khí lý tưởng có phổ năng lượng là liên tục.

1/ Chứng minh rằng số trạng thái tương ứng với độ lớn của động lượng của electron trong khoảng p và $p+dp$ được

$$d\Omega(p) = \frac{4\pi V g}{h^3} p^2 dp \quad (*),$$

với $g = 2s + 1$ là bậc suy biến của electron và h là hằng số Planck.

2/ Xét trường hợp các electron là các hạt phi tương đối tính có khối lượng là m .

a/ Từ (*), hãy suy ra số trạng thái tương ứng với năng lượng có giá trị trong khoảng ε và $\varepsilon + d\varepsilon$ là:

$$d\Omega(\varepsilon) = \frac{2\pi V g}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

b/ Từ công thức tính số hạt toàn phần N của hệ khí Fermi, hãy tìm lại biểu thức sau cho nhiệt độ Fermi:

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3},$$

trong đó $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ và $\hbar = 1.06 \times 10^{-34} \text{ J.s}$. Hãy tính giá trị số của T_F .

3/ Xét trường hợp các electron là các hạt siêu tương đối tính, nghĩa là động lượng của electron $p \gg mc$, c là vận tốc ánh sáng trong chân không: $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$, khi đó, năng lượng của mỗi electron được tính $\varepsilon = pc$. Chứng minh rằng nhiệt độ Fermi bây giờ là:

$$T_F = \frac{\hbar c}{k} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}.$$

Tính giá trị số của T_F trong trường hợp này.

Kết luận: từ các giá trị của T_F tính trong hai trường hợp phi tương đối tính và siêu tương đối tính, ta đều có $T/T_F \ll 1$. Vậy, trong cả hai trường hợp, khí electron trong sao LT đều được xem là khí Fermi lý tưởng hoàn toàn suy biến.

B/ Áp suất lượng tử của khí electron.

Ta xét trường hợp khí electron trong sao LT là khí Fermi lý tưởng tương đối tính với mỗi electron có năng lượng $\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$.

1/ Từ công thức tổng quát của thể lớn J khi phổ năng lượng là liên tục, dùng tích phân từng phần để suy ra rằng:

$$J = -\frac{V}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \bar{N}(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{dp} p^3 dp$$

với $\bar{N}(\varepsilon)$ là số hạt trung bình ở trạng thái có năng lượng ε và $\frac{d\varepsilon}{dp}$ là đạo hàm của ε theo p .

2/ Cho rằng khí electron là hoàn toàn suy biến có năng lượng Fermi ε_F ứng với động lượng Fermi p_F . Chứng minh rằng áp suất lượng tử của hệ được tính:

$$P = \frac{c^2}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} \frac{p^4 dp}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}}.$$

Suy ra công thức gần đúng $P \approx \frac{c}{12\pi^2\hbar^3} p_F^4 \left[1 - \frac{m^2 c^2}{p_F^2} \right]$ với $p \gg mc$.

3/ Dùng công thức tính số electron toàn phần N để tính động lượng Fermi p_F theo N/V . Từ đó, chứng minh rằng:

$$P \approx \frac{\hbar c}{12\pi^{2/3}} \frac{\alpha^{4/3}}{R^4} \left[1 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2 \pi^{2/3}} \frac{R^2}{\alpha^{2/3}} \right],$$

với $\alpha = \frac{9M}{8m_p}$, M là khối lượng của sao xem như khối cầu bán kính R , m_p là khối lượng của proton, liên hệ với

số electron N qua hệ thức $N = \frac{M}{2m_p}$.

Chính áp suất lượng tử P này đã cân bằng với áp suất hấp dẫn $P_G : P + P_G = 0$, để tạo nên sự bền vững của sao LT. Chú ý rằng từ những kết quả trên, ta có thể tìm được công thức nổi tiếng của *giới hạn Chandrasekhar*, xác định giai đoạn cuối của quá trình tiến hóa của một ngôi sao; những sao có khối lượng còn lại (sau khi đã cạn hết nhiên liệu cho phản ứng hạt nhân) nhỏ hơn giới hạn Chandrasekhar sẽ trở thành sao LT, và nếu vượt quá giới hạn này sẽ trở thành sao neutron hay lỗ đen trong vũ trụ.