

Часть 7

- **Системы взаимодействующих частиц. Модель Изинга.**
- **Неидеальные газы. Формула Ван дер Ваальса.**
- **Процессы в газе Ван дер Ваальса**
- **Термодинамика плазмы.**
- **Условия равновесия фаз. Фазовые переходы.**
- **Правило Максвелла.**
- **Формула Клайперона-Клаузиуса. Критическая точка.**
- **Фазовые переходы второго рода. Параметр порядка.**
- **Критические индексы.**
- **Фазовые переходы: теория Ландау**
- **Сверхпроводимость. Теория Гинзбурга-Ландау.**

Системы взаимодействующих частиц

До сих пор при описании различных статистических систем мы полагали

- все частицы идентичны, их число N очень велико; ✓
- низкая плотность вещества; ✗
- частицы очень малы по сравнению с расстояниями между ними; ✗
- частицы не взаимодействуют друг с другом; ✗
- движение частиц описывается законами классической механики. ?

$$\begin{aligned} \downarrow H &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 + U(\vec{r}_i); & Z_N &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} d^3\vec{p} d^3\vec{r} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int d^3\vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \right) \underbrace{\left(\int d^3\vec{r} e^{-\beta U(\vec{r}_i)} \right)}_{\text{}} \neq \boxed{\frac{1}{N!} (Z_1)^N} \end{aligned}$$

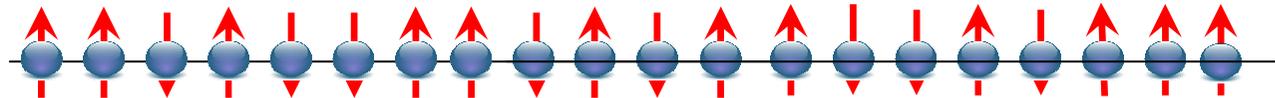
Межмолекулярное взаимодействие не позволяет свести задачу о вычислении статистической суммы системы к статсумме одной молекулы.

Статистические системы: учет взаимодействия

Вернемся к уже знакомой простой системе: спиновая цепочка в магнитном поле + взаимодействие соседних спинов друг с другом =



Одномерная Модель Изинга



N спинов S , каждый из которых может находиться в одном из 2 состояний: $S = +1$ (\uparrow) или $S = -1$ (\downarrow).

$$E = -\mathbf{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mathbf{H} \sum_{i=1}^N S_i$$

Сумма по парам соседних спинов

Сумма по всем спинам

$\mathbf{J} > 0$ - ферромагнетик ($\uparrow\uparrow$)

$\mathbf{J} < 0$ - антиферромагнетик ($\uparrow\downarrow$)

Статистическая сумма модели Изинга:

$$Z = \sum_{S_1=-1}^1 \sum_{S_2=-1}^1 \cdots \sum_{S_N=-1}^1 \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N (J S_i S_{i+1} + H S_i) \right)$$

$$= \sum_{S_1=-1}^1 \sum_{S_2=-1}^1 \cdots \sum_{S_N=-1}^1 \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N (J S_i S_{i+1} + \frac{H}{2} (S_i + S_{i+1})) \right)$$

Одномерная модель Изинга: матрица переноса

Статистическая сумма модели Изинга может быть записана как произведение цепочки матриц:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1=-1}^1 \sum_{S_2=-1}^1 \cdots \sum_{S_N=-1}^1 \langle S_1|T|S_2\rangle \langle S_2|T|S_3\rangle \cdots \langle S_N|T|S_1\rangle \\ &= \sum_{S_1=-1}^1 \langle S_1|T^N|S_1\rangle = \text{Tr } T^N = (\lambda_+)^N + (\lambda_-)^N \end{aligned}$$

Матрица переноса

$$\downarrow T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{pmatrix}; \quad \begin{aligned} \langle +1|T|+1\rangle &= e^{\beta(J+H)} \\ \langle -1|T|-1\rangle &= e^{\beta(J-H)} \\ \langle +1|T|-1\rangle &= \langle -1|T|+1\rangle = e^{-\beta J} \end{aligned}$$

Уравнение на собственные значения матрицы переноса:

$$\det(T - \lambda I) = \begin{vmatrix} e^{\beta(J+H)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 2\lambda e^{\beta J} \cosh(\beta H) + 2 \sinh(2\beta J) = 0$$

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta H) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right]$$

Решение одномерной модели Изинга

$$Z = (\lambda_+)^N + (\lambda_-)^N; \quad \lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta H) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right]$$

Предельные случаи:

(Сравните с упражнением 8.3)

• $J=0 \rightarrow \lambda_+ = 2 \cosh(\beta H), \lambda_- = 0 \rightarrow Z = (2 \cosh(\beta H))^N$

• $H=0 \rightarrow \lambda_+ = 2 \cosh(\beta J), \lambda_- = 2 \sinh(\beta J) \quad Z = (2 \cosh(\beta J))^N + (2 \sinh(\beta J))^N$

В системе с большим числом частиц вклад вносит только одно собственное значение λ_+

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{1}{N} \ln \left[\lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) \right] = \ln \lambda_+ + \frac{1}{N} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \rightarrow \ln \lambda_+$$

Свободная энергия модели Изинга:

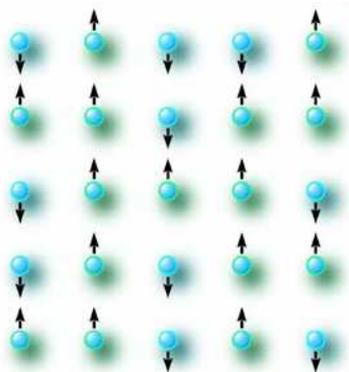
↓ $F = -k_B T \ln \lambda_+ = -J - k_B T \ln \left[\cosh(\beta H) + \sqrt{\cosh^2(\beta H) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right]$

Намагниченность: $M = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{\sinh(\beta H)}{\sqrt{\cosh^2(\beta H) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}}$

При $H=0$ намагниченность равна 0:

одномерная модель Изинга **не может быть ферромагнетиком** - стремление спинов уменьшить энергию системы, выстроившись параллельно, проигрывает энтропии

Двумерная модель Изинга: метод среднего поля



Двумерная модель Изинга имеет точное решение (Л.Онзагер, 1944) – это первый нетривиальный пример статистической системы описывающей фазовые переходы. Статсумма модели при $H=0$ имеет вид (пропустим ~20 страниц математики...)

$$Z = \left[2 \cosh(\beta J) e^{I(\beta J)} \right]^N; \quad I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \phi} \right) \right] d\phi$$

$\kappa = \frac{2 \sinh(2\beta J)}{\cosh^2(2\beta J)}$

Упростим задачу: предположим что спиновые флуктуации в соседних узлах мало отличаются от среднего значения M (*намагниченность*):

$$S_i S_j = [(S_i - M) + M][(S_j - M) + M]$$

$$= \cancel{(S_i - M)(S_j - M)} + M(S_j - M) + M(S_i - M) + M^2 \approx M(S_i + S_j) - M^2$$

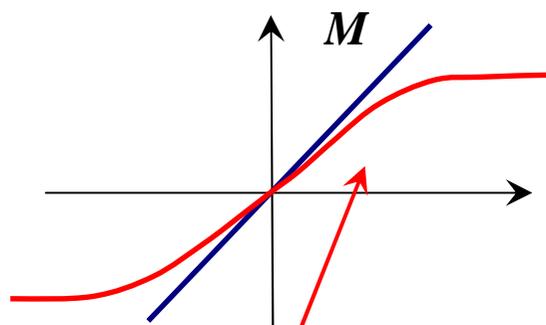
$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i \approx \underline{2JNM^2 - (4JM + H) \sum_{i=1}^N S_i}; \quad \boxed{H_{eff} = (4JM + H)}$$

Приближение среднего поля эффективно устраняет взаимодействие!

Статсумма двумерной модели Изинга в приближении среднего поля сводится к форме статсуммы двухуровневой системы:

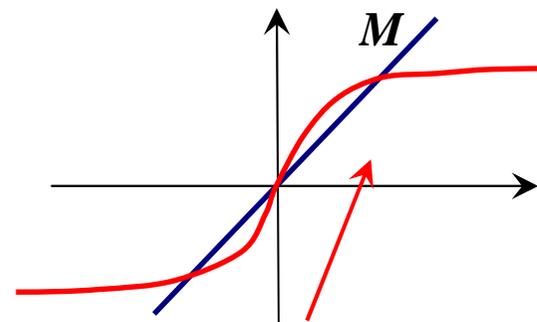
$$Z = e^{-2\beta JNM^2} (e^{-\beta H_{eff}} + e^{\beta H_{eff}})^N = e^{-2\beta JNM^2} 2^N \cosh^N(\beta H_{eff})$$

Напомним: намагниченность определяется как $M = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \tanh(\beta H + 4J\beta M)$



$$\tanh(4J\beta M); \quad 4J\beta < 1$$

Единственное решение $M=0$
 ($k_B T > 4J$ - высокие температуры)

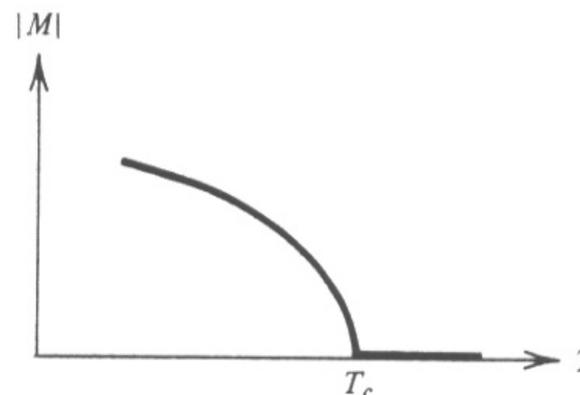


$$\tanh(4J\beta M); \quad 4J\beta > 1$$

Три решения: $M=0, \pm M_0$
 ($k_B T < 4J$ - низкие температуры)

Критическая температура определяется условием $k_B T_C = 4J$

При $T=T_C$ намагниченность обращается в ноль - происходит **фазовый переход**



Свободная энергия модели Изинга

$$Z = 2^N e^{-2\beta JNM^2} \cosh^N(\beta H_{eff}); \quad H_{eff} = 4JM + H$$

Свободная энергия 2d модели Изинга в приближении среднего поля

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = N \left\{ 2JM^2 - \frac{N}{\beta} \ln(2 \cosh(\beta H_{eff})) \right\}$$

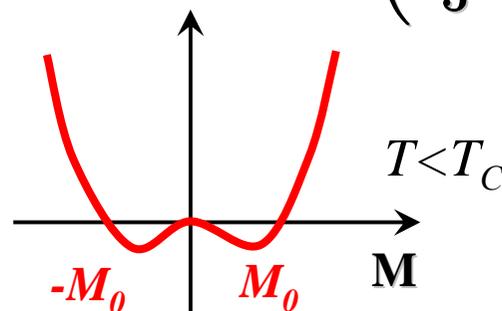
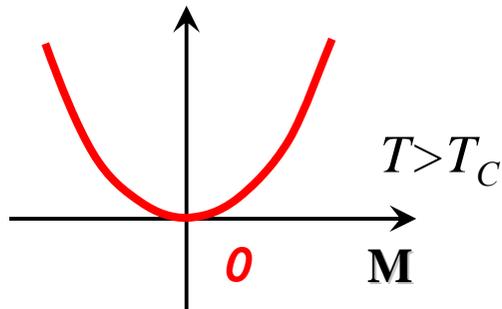
Заметим: минимум свободной энергии в точности соответствует критической точке модели:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \implies M = \tanh(\beta H_{eff})$$

Рассмотрим случай $H=0$ и разложим выражение для свободной энергии в ряд

$$\cosh x \approx 1 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots; \quad \ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$F \approx -Nk_B T \ln 2 + (2NJ(1 - 4J\beta)) M^2 + \left(\frac{8N}{3} \beta^3 J^4 \right) M^4 + \dots$$



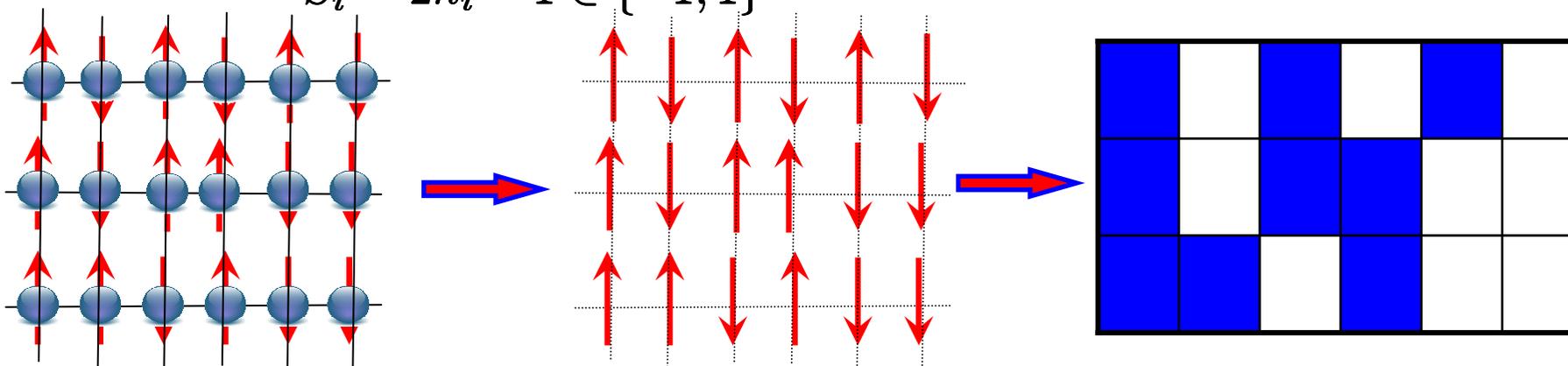
$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0$$

От модели Изинга к модели решеточного газа

Простая замена переменных позволяет установить соответствие между моделью Изинга и моделью, описывающей идеальный газ. Рассмотрим двумерную решетку в узлах которой могут находиться частицы

$$n_i \in \{0, 1\}, \quad n_i = 0 \quad \square \quad n_i = 1 \quad \blacksquare$$

$$S_i = 2n_i - 1 \in \{-1, 1\}$$



$$E = -\mathbf{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mathbf{H} \sum_{i=1}^N S_i$$

$$E = -4\mathbf{J} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \mu \sum_{i=1}^N n_i$$

N - число клеток а не частиц

Химический потенциал решеточного газа

Состояния со спином вверх ($s_i = +1$) и со спином вниз ($s_i = -1$) соответствуют значениям чисел заполнения в узлах решетки $n_i = +1$ и $n_i = 0$.

Объем системы = $N \cdot$ объем одной клетки

Приложения модели Изинга

Биология – нейронные сети нервной системы:

- Состояния нейрона: \uparrow - возбуждение
- \downarrow - не возбужден
- Вероятность возбуждения нейрона:

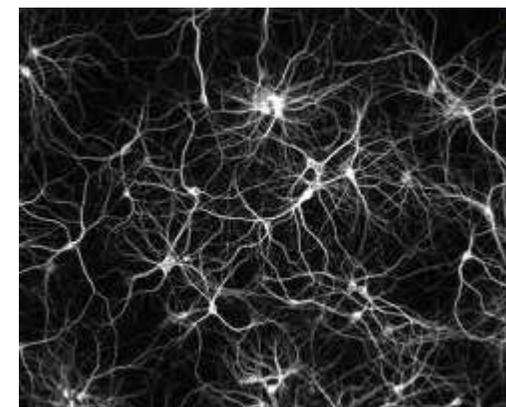
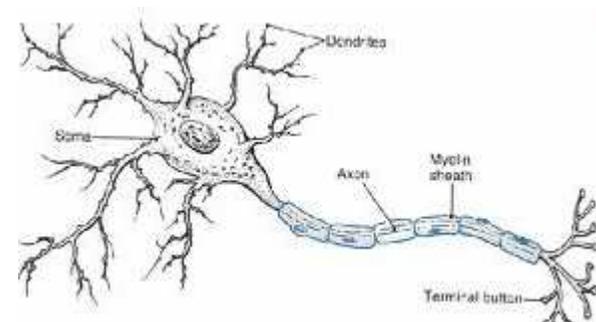
$$H = -\sum_i h_i S_i$$

- Передача возбуждения в цепочке нейронов:

$$E = -\mathbf{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mathbf{H} \sum_{i=1}^N S_i$$

\mathbf{J} – вероятность передачи возбуждения к соседним нейронам

\mathbf{H} – вероятность самовозбуждения



Отклонения от свойств идеального газа

Напомним: при описании идеального газа мы рассматривали взаимодействие его молекул как простое упругое столкновение.



Что происходит на самом деле?

- Если две молекулы достаточно близки друг у другу, то их электронные оболочки перекрываются - фермионы сильно отталкиваются.
- Если молекулы удалены друг от друга то они слабо притягиваются из-за диполь-дипольного взаимодействия



Энергия притяжения двух атомов пропорциональна r^{-6} , где r -расстояние между атомами. Причина этого во взаимодействии мгновенного дипольного момента одного из атомов с индуцированным дипольным моментом другого:

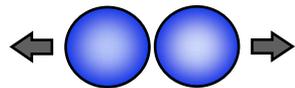
$$E \sim \frac{d}{r^3} \qquad d' \sim E$$

Энергия взаимодействия Ван дер Ваальса

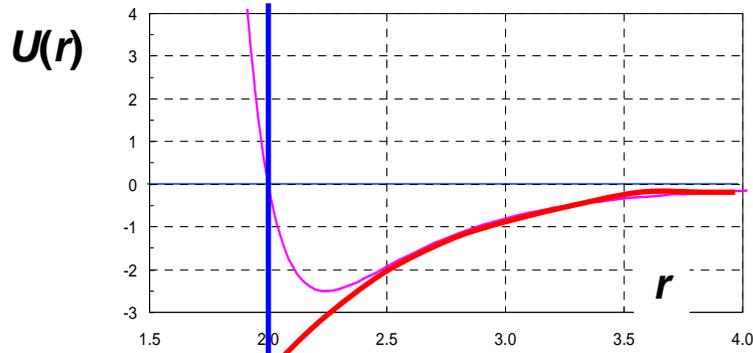
$$U(r) = -d' \cdot E \sim -\frac{d' \cdot d}{r^6}$$

Замечание: Хотя \mathbf{d} и \mathbf{d}' по отдельности усредненно равны нулю,среднее от их произведения не равно нулю.

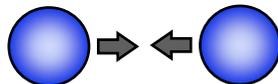
Газ Ван дер Ваальса = идеальный газ + взаимодействие



отталкивание



$r = b$



притяжение

	$b=r_0(\text{Å})$	$\epsilon(\text{J})$
He	2.2	1×10^{-22}
H ₂	2.7	4
Ar	3.2	15
N ₂	3.7	13
CO ₂	4.5	40

Основная причина превращения газа в жидкость при уменьшении T и (или) увеличении P - **взаимодействие между молекулами.**

Модель взаимодействия молекул неидеального газа: сильное отталкивание на малых расстояниях и слабое притяжение на больших расстояниях - **потенциал Ленарда-Джонса (потенциал 6-12)**

$$U(r) = \epsilon \left[\left(\frac{b}{r} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right]$$

Замечание: число 12 выбрано произвольно!

Как получить информацию о параметрах потенциала взаимодействия?

- Из экспериментального измерения вязкости газа
- Из анализа отклонений от уравнения идеального газа

Отклонения от свойств идеального газа

Мера отклонения от идеального газа

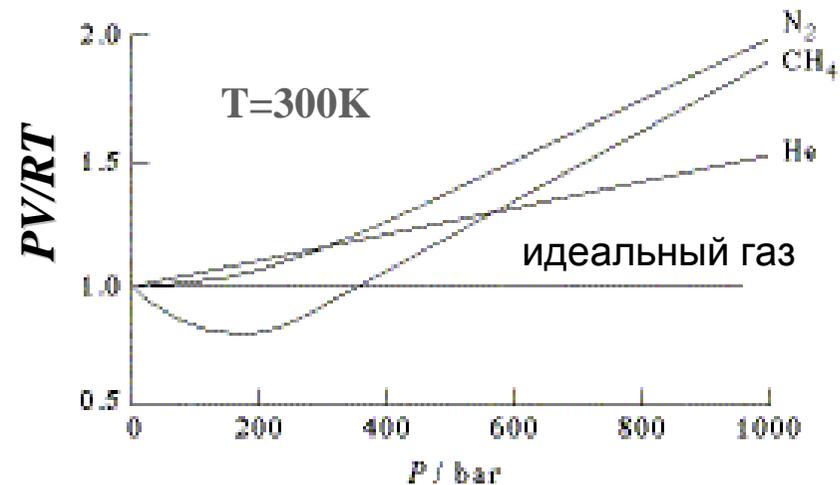
- **сжимаемость**

$$z = \frac{PV}{RT}$$

$z = 1$: баланс молекулярного притяжения и отталкивания - идеальный газ

$z < 1$: доминирует межмолекулярное притяжение

$z > 1$: доминирует межмолекулярное отталкивание



Отклонения от идеального газа возникают с ростом его плотности:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$$

$B(T)$ - второй вириальный коэффициент

$C(T)$ - третий вириальный коэффициент

Вириальное разложение
(Max Thiesen, 1885)

Задача: вычислить эти коэффициенты

Статистическая сумма неидеального газа

Напомним: статсумма системы N частиц при температуре T

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} d^3 \vec{p} d^3 \vec{r}; \quad H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 + U(\vec{r})$$

Гауссов интеграл по импульсам дает: $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Z_{int} = \frac{1}{N!} \frac{Z_{int}}{\lambda^{3N}}$

где мы используем определение тепловой длины волны де Бройля

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} \quad \text{и} \quad Z_{int} = \int \dots \int e^{-\frac{U(\vec{r})}{k_B T}} d^3 \vec{r}$$

Заметим: В отсутствие взаимодействия $U(r)=0$ и $Z_{int} = V^N$

Определим относительную координату пары частиц $r_{ij} = r_i - r_j$. Тогда

$$Z_{int} = \int \exp\left(-\frac{\sum_{j>i} U_2(r_{ij})}{k_B T}\right) d^{3N} r = \int \prod_{j>i} \exp\left(-\frac{U_2(r_{ij})}{k_B T}\right) d^{3N} r$$

$$= \int \prod_{j>i} [1 + f(r_{ij})] d^{3N} r;$$

$$f(r_{ij}) = \exp\left(-\frac{U_2(r_{ij})}{k_B T}\right) - 1$$

Функция Майера

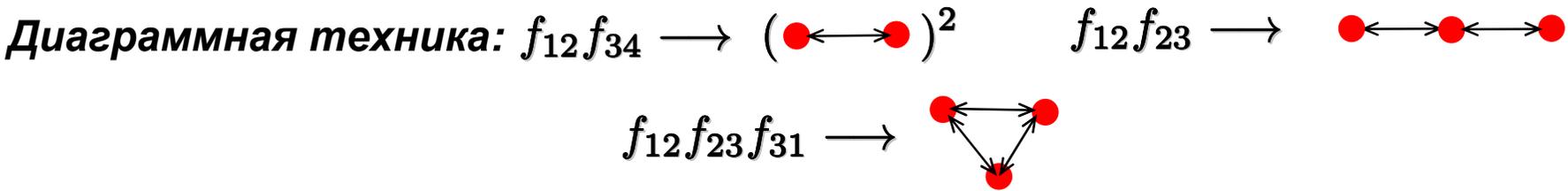
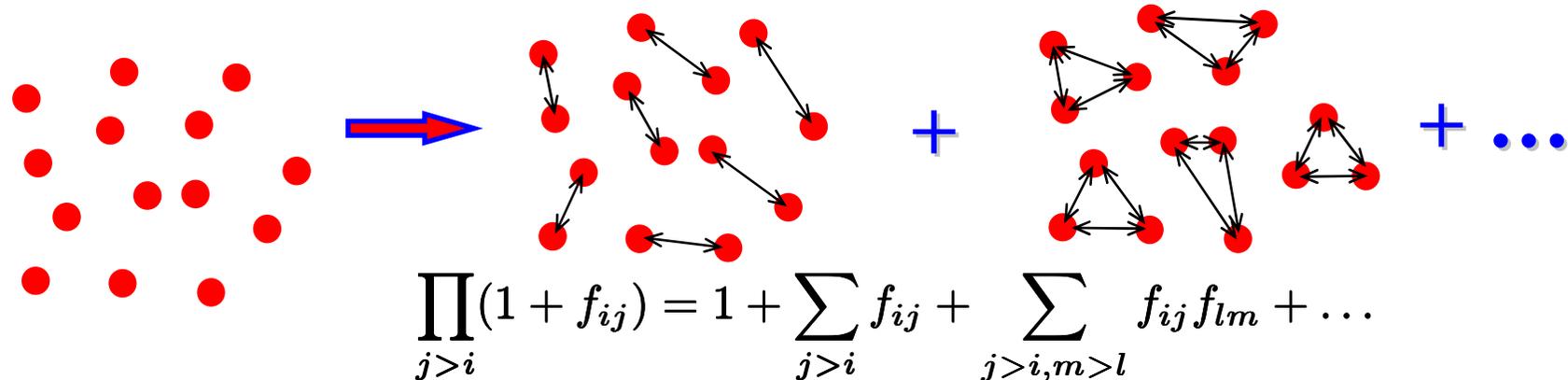


Для идеального газа функция Майера равна 0

Диаграммная техника

Кластерное разложение и вириальные коэффициенты

Идея кластерного разложения: частицы взаимодействуют попарно, менее вероятно что 3 частицы взаимодействуют одновременно, еще менее вероятно 4-частичное взаимодействие и т.д.



В приближении парного взаимодействия

$$Z_{int} = \int \prod_{j>i} [1 + f(r_{ij})] d^{3N} r \approx \int \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-2)!} \text{two particles with double-headed arrow} \right] d^{3N} r$$

$$= \left[V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int \text{two particles with double-headed arrow} r^2 dr \right]$$

Уравнение состояния неидеального газа

Статистическая сумма неидеального газа с учетом парного взаимодействия:

$$\downarrow Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left[V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int \bullet \longleftrightarrow \bullet r^2 dr \right]$$

Свободная энергия неидеального газа:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[\frac{V^N}{N!} \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int \bullet \longleftrightarrow \bullet r^2 dr \right) \right]$$

$$= -k_B T \left[N \ln V - \ln N! + \ln \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int \bullet \longleftrightarrow \bullet r^2 dr \right) \right]$$

$$\approx -k_B T \left[N \ln V - \ln N! + \frac{N(N-1)}{2V} \int \bullet \longleftrightarrow \bullet r^2 dr \right]$$

$$\ln(1+x) \approx x$$

$$\approx -k_B T \left[N \ln V - \ln N! + \frac{N^2}{2V} \int \bullet \longleftrightarrow \bullet r^2 dr \right]$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Уравнение состояния неидеального газа:

$$P = k_B T \frac{N}{V} - \frac{k_B T}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \bullet \longleftrightarrow \bullet r^2 dr$$

Вириальные коэффициенты

$$P = k_B T \frac{N}{V} - \frac{k_B T}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \leftarrow \rightarrow r^2 dr$$

Уравнение состояния

В этом приближении второй вириальный коэффициент определяется как

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$$

Вириальное разложение

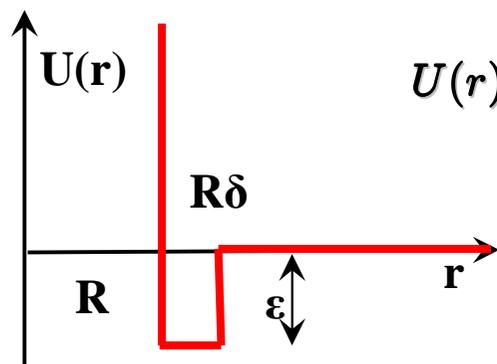
$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} - 1 \right) r^2 dr$$

Задача: вычислить вириальные коэффициенты для разных взаимодействий

● Модель жесткой сферы: $U(r) = \begin{cases} \infty, & r < R \\ 0, & r \geq R \end{cases} \quad \left| \quad B(T) = -2\pi \int_0^R (e^{-\infty} - 1) r^2 dr = \frac{2\pi R^3}{3}$

Второй вириальный коэффициент пропорционален объему, занятому частицами

● Модель прямоугольной ямы:



$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < R \\ -\epsilon, & R < r < R(1 + \delta) \\ 0, & r > R(1 + \delta) \end{cases}$$

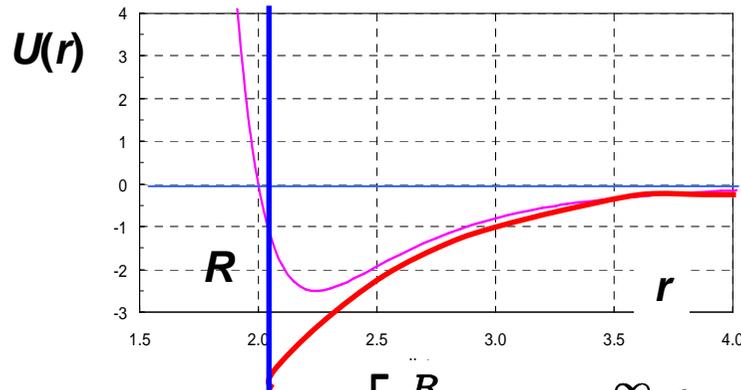
$$B(T) \approx \frac{2\pi R^3}{3} \left(1 - \frac{3\delta\epsilon}{k_B T} \right)$$

Уравнение состояния

$$P = k_B T \frac{N}{V} \left(1 + \frac{2\pi N R^3}{3V} \right) - \frac{2\pi R^3 \delta \epsilon}{3} \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Взаимодействие Ван дер Ваальса

- Реалистический случай диполь-дипольного взаимодействия: $U(r) = -\frac{d' \cdot d}{r^6}$
 Аппроксимация -



$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < R \\ -U_0 \left(\frac{R}{r}\right)^6 & r \geq R \end{cases}$$

Задача: вычислить второй вириальный коэффициент

$$U_0/k_B T \ll 1$$

$$B(T) = 2\pi \left[\int_0^R r^2 dr + \int_R^\infty \left\{ 1 - \exp \left[\frac{U_0}{k_B T} \left(\frac{R}{r}\right)^6 \right] \right\} r^2 dr \right] \approx \frac{2\pi R^3}{3} \left(1 - \frac{U_0}{k_B T} \right)$$

Уравнение состояния: $P = \frac{k_B T}{\nu} \left\{ 1 + \frac{2\pi R^3}{3\nu} \left(1 - \frac{U_0}{k_B T} \right) \right\} = \frac{k_B T}{\nu} \left\{ 1 + \frac{b(T)}{\nu} \right\}$

$$\nu = \frac{V}{N}$$

Замечание:

поскольку $U_0/k_B T \ll 1$,

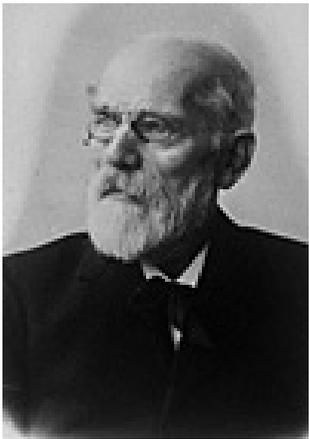
$$\left(P + \frac{2\pi R^3 U_0}{3\nu^2} \right) = \frac{k_B T}{\nu} \left(1 + \frac{2\pi R^3}{3\nu} \right) \approx \frac{k_B T}{\nu} \left(1 - \frac{2\pi R^3}{3\nu} \right)^{-1}$$

Уравнение состояния газа Ван дер Ваальса

Неидеальный газ с диполь-дипольным взаимодействием молекул

$$\left(P + \frac{2\pi R^3 U_0}{3\nu^2} \right) \approx \frac{k_B T}{\nu} \left(1 - \frac{2\pi R^3}{3\nu} \right)^{-1}$$

$$\left(P + \frac{a}{\nu^2} \right) (\nu - b) = k_B T$$



$$a = \frac{2\pi R^3 U_0}{3}; \quad b = \frac{2\pi R^3}{3}$$

Уравнение состояния газа Ван дер Ваальса

«Размер» молекулы = объем сферы радиуса R;

$$V_{sp} = 2b = \frac{4\pi R^3}{3}$$

Постоянная **b** определяет интенсивность отталкивания на малых расстояниях, эффективный объем занятый молекулами

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

$$V_{эфф} = V - Nb$$

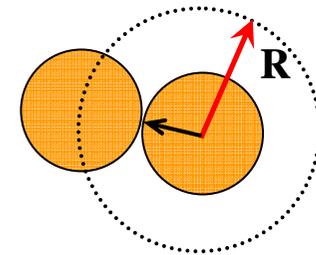
В каком случае $\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$

сводится к $PV = N k_B T$?

● Если $Nb \ll V$ \longrightarrow Предел малых плотностей (газ сильно разрежен)

● Если $b \rightarrow 0$ то $PV \approx N \left(k_B T - \frac{Na}{V} \right) \longrightarrow k_B T \gg \frac{Na}{V}$

Высокотемпературный предел:
Кинетическая энергия много больше потенциальной



Параметры газа Ван дер Ваальса

- b** – Приблизительно объем молекулы газа,
($3.5 \cdot 10^{-29} - 1.7 \cdot 10^{-28}$) $\text{m}^3 \sim$ (несколько \AA)³
- a** – Параметр молекулярного взаимодействия
[$\sim (8 \cdot 10^{-51} - 3 \cdot 10^{-48}) \text{ J} \cdot \text{m}^3$] - (наиболее сильное
между поляризованными молекулами, наиболее
слабое - в инертных газах).

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

Чтобы избежать малых величин удобно ввести параметры $N_A^2 a$ и $N_A^2 b$

Пример: экспериментальные значения параметров Ван дер Ваальса для азота N_2 : $N_A^2 a = 0.136 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $N_A^2 b = 3.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Насколько оправдано предположение что азот можно рассматривать как идеальный газ при нормальных значениях **P** и **T**?

- 1 моль N_2 при $T = 300\text{K}^0$ занимает объем $V_{1 \text{ mol}} \approx RT/P \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $N_A^2 b = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $N_A^2 b / V_{1 \text{ mol}} \sim 1.6\%$
- $N_A^2 a / V^2 = 0.135 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} / (2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2 = 216 \text{ Pa}$
Следовательно $N_A^2 a / V^2 P = 0.2\%$

Термодинамика одноатомного газа Ван дер Ваальса

Функция распределения газа Ван дер Ваальса:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left[1 - \frac{2\pi R^3}{3} \frac{N(N-1)}{V} \left(1 - \frac{U_0}{k_B T} \right) \right]$$

$$a = \frac{2\pi R^3 U_0}{3}; \quad b = \frac{2\pi R^3}{3}$$

$$Z = \frac{(V - Nb)^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp \left(\frac{N^2 a}{V k_B T} \right)$$

Домашнее задание: проверить при каких условиях выполняется это соотношение!

Свободная энергия газа Ван дер Ваальса:

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} + 1 \right) \right] - Nk_B T \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}$$

$$= F_{ideal} - Nk_B T \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad \longrightarrow \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

Энтропия газа Ван дер Ваальса:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left[\ln \left(\frac{(V - Nb)}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$= S_{ideal} + Nk_B \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)$$

Внутренняя энергия газа
Ван дер Ваальса:

$$\longrightarrow E = F + TS = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{N^2 a}{V}$$

Химпотенциал газа
Ван дер Ваальса:

$$\longrightarrow \mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$= -k_B T \ln \left[\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{2Na}{V} + \frac{Nb}{V - Nb}$$

Свободная энергия G газа
Ван дер Ваальса:

$$\longrightarrow G = F + PV$$

$$= -Nk_B T \ln \left[\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{2N^2 a}{V} + k_B T \frac{N^2 b}{V - Nb} = \boxed{N\mu}$$

Энтальпия H газа
Ван дер Ваальса:

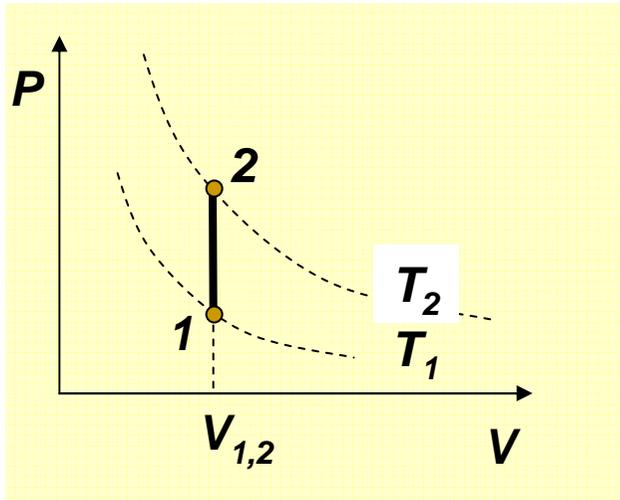
$$\longrightarrow H = E + PV = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{2N^2 a}{V} + \frac{Nk_B T V}{V - Nb}$$

Теплоемкость газа
Ван дер Ваальса:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \boxed{\frac{3}{2}Nk_B} & C_P &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= \frac{3}{2}Nk_B + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P & &= \boxed{\frac{3}{2}Nk_B + \frac{k_B N}{1 - 2 \frac{a(V - Nb)^2}{k_B T V^3}}} \end{aligned}$$

Квазистатические процессы в газе Ван дер Ваальса

Напомним: $\Delta E = Q + A$; $dE = TdS - PdV$



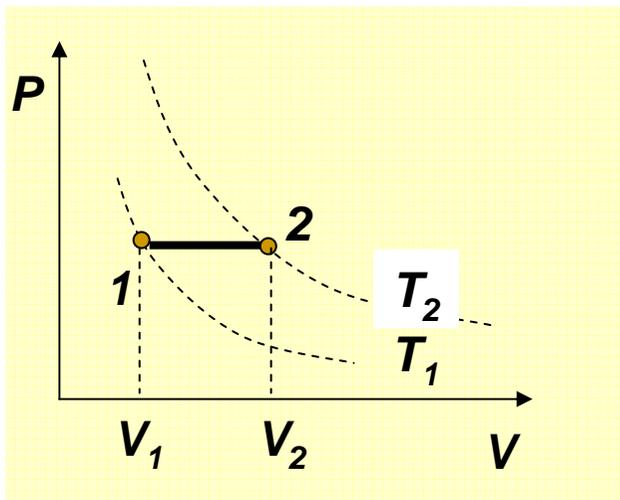
● Изохорический процесс ($V = \text{const}$)

$$A_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} Nk_B (T_2 - T_1) > 0 \quad (= C_V \Delta T)$$

$$dE = Q_{1 \rightarrow 2}$$

Не отличается от случая идеального газа



● Изобарический процесс ($P = \text{const}$)

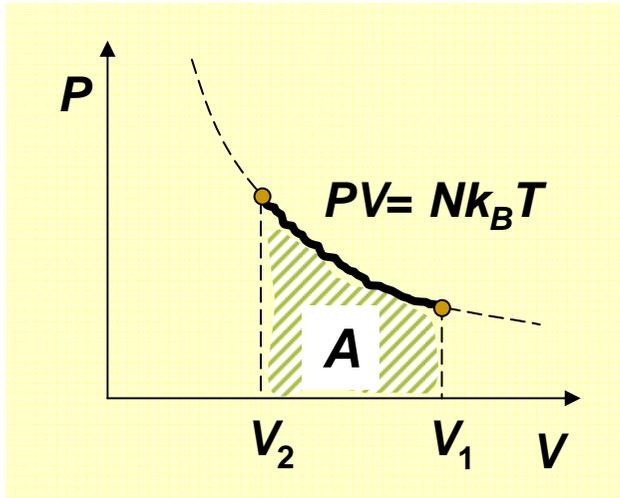
$$A_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P(V, T) dV = -P(V_2 - V_1) < 0$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_P \Delta T \quad C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$dE = A_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

Гораздо сложнее случая идеального газа

Изотермический процесс в газе Ван дер Ваальса



● Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \longrightarrow (\Delta E)_T = \frac{N^2 a}{V_1} - \frac{N^2 a}{V_2}$$

$$A_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P(V, T) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \right) dV$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad \downarrow = -Nk_B T \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} + \left(\frac{N^2 a}{V_1} - \frac{N^2 a}{V_2} \right)$$

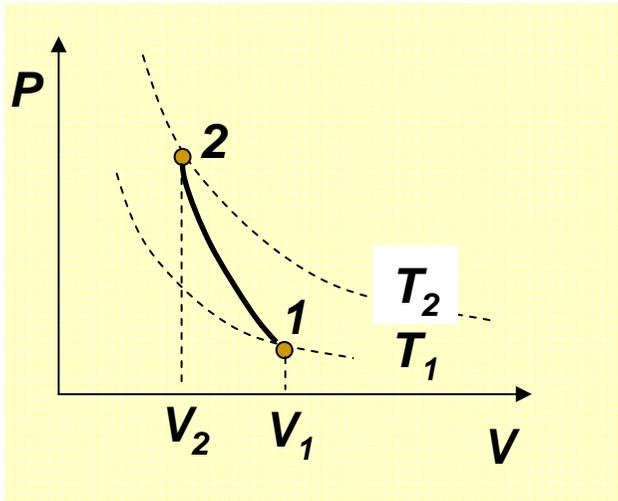
$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta E - A_{1 \rightarrow 2} = Nk_B T \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb}$$

Работа газа Ван дер Ваальса положительна при изотермическом сжатии ($V_1 > V_2$) и отрицательна при расширении ($V_2 > V_1$)

Адиабатический процесс в газе Ван дер Ваальса

● Адиабатический процесс ($\delta Q = 0$)

$$\Delta S = 0 \implies \Delta E = A_{1 \rightarrow 2}$$



Напомним:

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{(V - Nb)}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Энтропия газа Ван дер Ваальса постоянна если

$$(V - Nb)T^{3/2} = \text{const} \quad \text{или} \quad T(V - Nb)^{\gamma-1} = \text{const}$$

Уравнение адиабатического процесса в газе Ван дер Ваальса:

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb)^\gamma = \text{const}$$

$$A_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P(V, T) dV$$

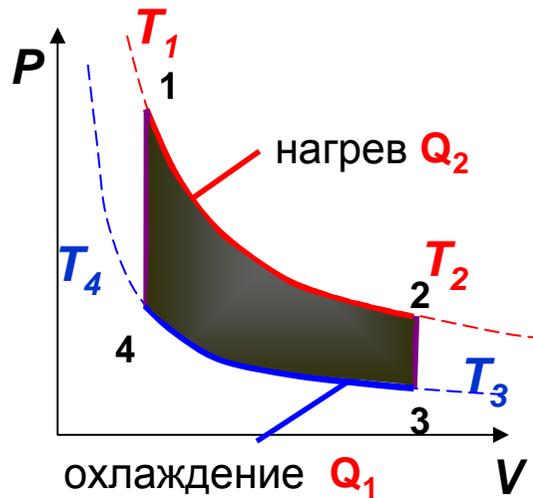
Энергия газа Ван дер Ваальса

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \longrightarrow \Delta E = \frac{3}{2} Nk_B (T_2 - T_1) + \left(\frac{N^2 a}{V_1} - \frac{N^2 a}{V_2} \right)$$

Домашнее задание: Вычислить К.П.Д. двигателя Карно с газом Ван дер Ваальса

Циклический процесс и газ Ван дер Ваальса

Задача: вычислить К.П.Д. теплового двигателя, рабочим телом которого является газ Ван дер Ваальса с заданным значением параметра b и теплоемкостью c_V в цикле



$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

- **Переход 1→2:** адиабатическое расширение, температура уменьшается от T_1 до T_2 , $\delta Q = 0$ и при этом

$$T_1(V_1 - Nb)^{\gamma-1} = T_2(V_2 - Nb)^{\gamma-1}$$

- **Переход 2→3:** изохорическое охлаждение, температура уменьшается от T_2 до T_3 .

$$Q_1 = c_V(T_2 - T_3)$$

- **Переход 3→4:** адиабатическое сжатие, температура растет от T_3 до T_4 , $\delta Q = 0$ и при этом

$$T_3(V_3 - Nb)^{\gamma-1} = T_4(V_4 - Nb)^{\gamma-1}$$

- **Переход 4→1:** изохорическое нагревание, температура растет от T_4 до T_1 .

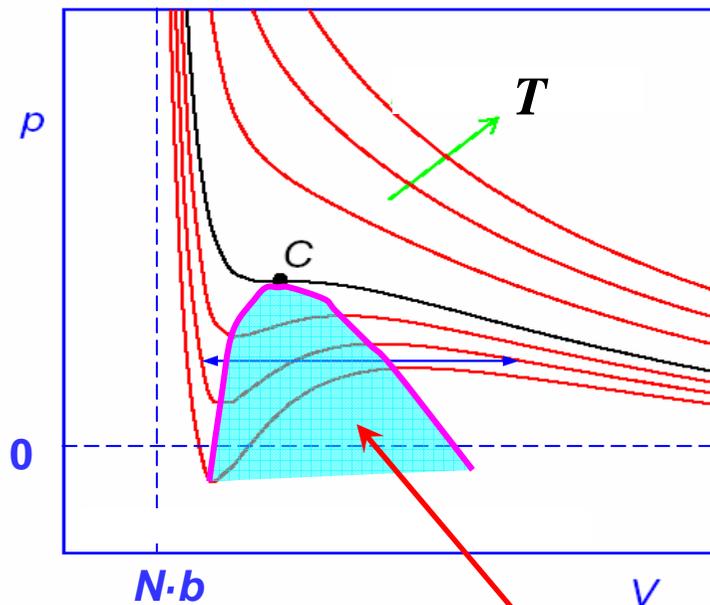
$$Q_2 = c_V(T_1 - T_4)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{V_1 - Nb}{V_2 - Nb} \right)^{\gamma-1} - T_4 \left(\frac{V_1 - Nb}{V_2 - Nb} \right)^{\gamma-1}}{T_1 - T_4} = 1 - \left(\frac{V_1 - Nb}{V_2 - Nb} \right)^{\gamma-1}$$

Изотермы газа Ван дер Ваальса

Запишем уравнение Ван дер Ваальса в виде кубического уравнения относительно V при фиксированных значениях P и T

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \Rightarrow V^3 - \left(Nb + \frac{Nk_B T}{P} \right) V^2 + \frac{aN^2}{P} V - \frac{abN^3}{P} = 0$$



Регион
неустойчивости

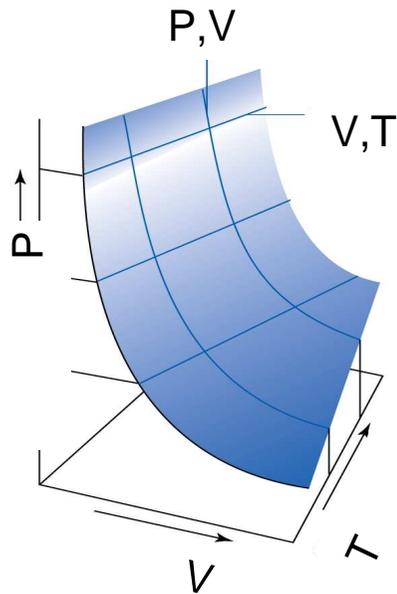
В зависимости от значений параметров это уравнение может иметь 1 или 3 решения

Изотерма любого газа - как идеального так и газа Ван дер Ваальса не может иметь отрицательную сжимаемость, то есть

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \leq 0$$

Если сжимаемость при $T=T_c$ равна нулю то говорят о критическом поведении газа. При температурах ниже T_c система при определенных значениях параметров $V(P, T)$ становится неустойчивой относительно разделения фаз жидкость/газ

PVT диаграммы и критическая точка

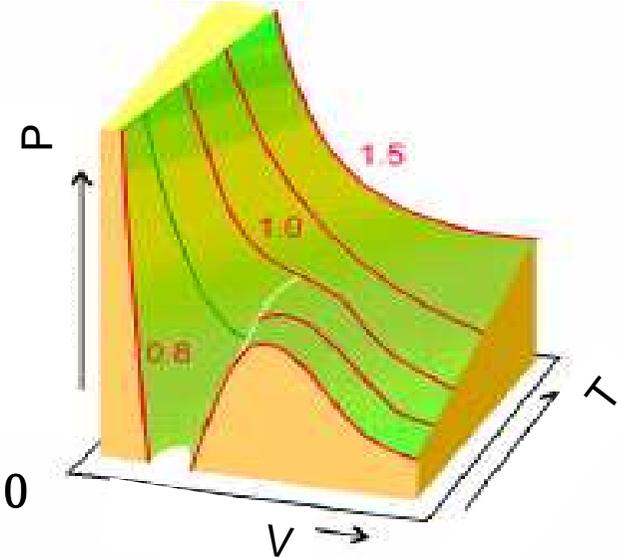


Идеальный газ

Для газа Ван дер Ваальса условия, определяющие **критическую точку**

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2Nk_B T}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} = 0$$



Газ Ван дер Ваальса

$$V_C = 3Nb; \quad P_C = \frac{a}{27b^2}; \quad k_B T_C = \frac{8a}{27b}$$

Критические: объем давление температура

Введем новые «приведенные» переменные и исключим параметры a и b из уравнения Ван дер Ваальса:

$$\hat{P} = \frac{P}{P_C} \quad \hat{V} = \frac{V}{V_C} \quad \hat{T} = \frac{T}{T_C} \quad \longrightarrow \quad \left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8k_B \hat{T}}{3}$$

Закон соответственных состояний

Критическая сжимаемость

$$z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C} = \frac{\left(\frac{a}{27b^2}\right)3b}{R \left(\frac{8a}{27Rb}\right)} = \frac{3}{8}$$

газ	H ₂	He	N ₂	CO ₂	H ₂ O
z_C	0.33	0.32	0.29	0.28	0.22
T_C (K°)	33.2	5.2	126	304	647
P_C (MPa)	1.3	0.23	3.4	7.4	22.1

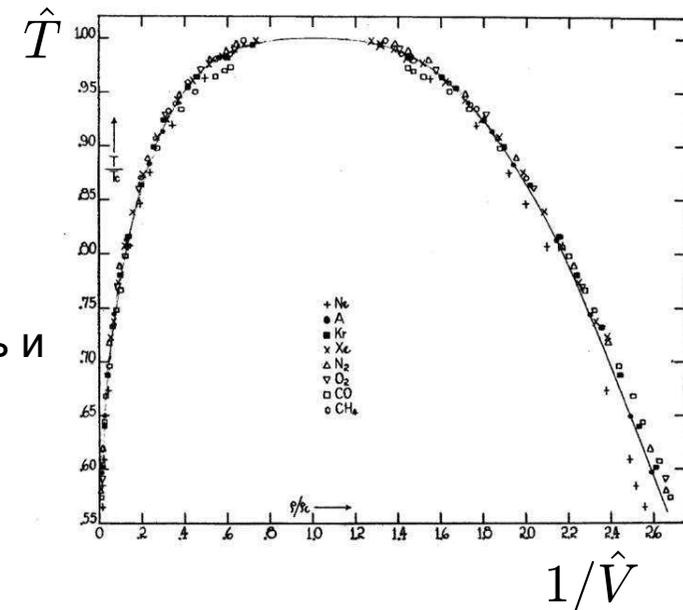
Поскольку критическая сжимаемость не зависит от параметров a и b , ее значение одно и то же для всех газов, описываемых уравнением Ван дер Ваальса

Соответственными называются состояния разных веществ, имеющие одинаковые значения приведенных переменных.

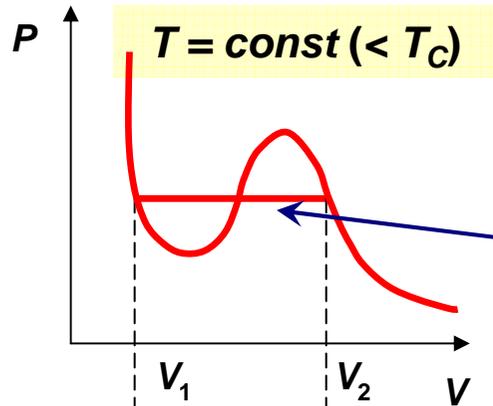
Закон соответственных состояний:

Критическая сжимаемость различных газов совпадает если совпадают их приведенные переменные

- Если для рассматриваемых веществ значения двух приведенных переменных одинаковы, должны совпадать и значения третьей приведенной переменной
- На практике закон соответственных состояний приближенно выполняется для однотипных веществ
- *Это только приближение!* Сильное отклонение для газов с поляризованными молекулами!



Разделение фаз в модели Ван дер Ваальса

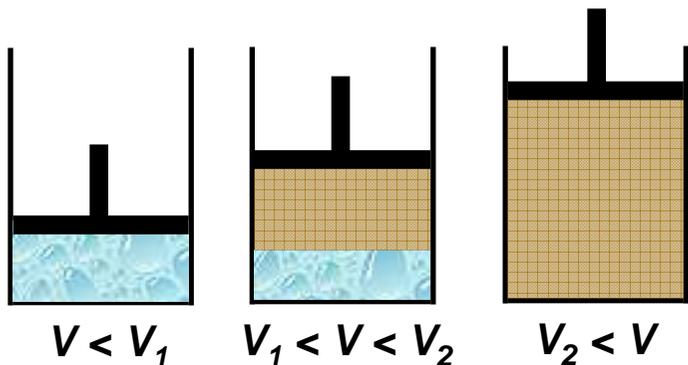
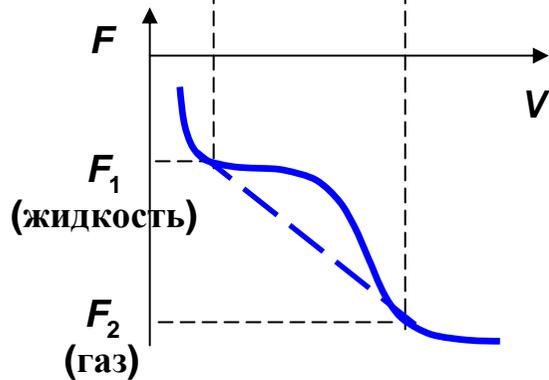


Разделение фаз жидкость/газ удобнее исследовать исходя из принципа минимума свободной энергии $F(V)$.

Изотерма Ван дер Ваальса

Проблема: при температурах $T < T_c$ наблюдается anomalous поведение системы - давление растет с ростом объема, свободная энергия сначала возрастает при $V > V_1$, причем $\partial^2 F / \partial V^2 < 0$, а затем уменьшается.

Заметим: в интервале значений $V_1 < V < V_2$ система может уменьшить свою свободную энергию за счет разделения на 2 фазы, жидкость и газ

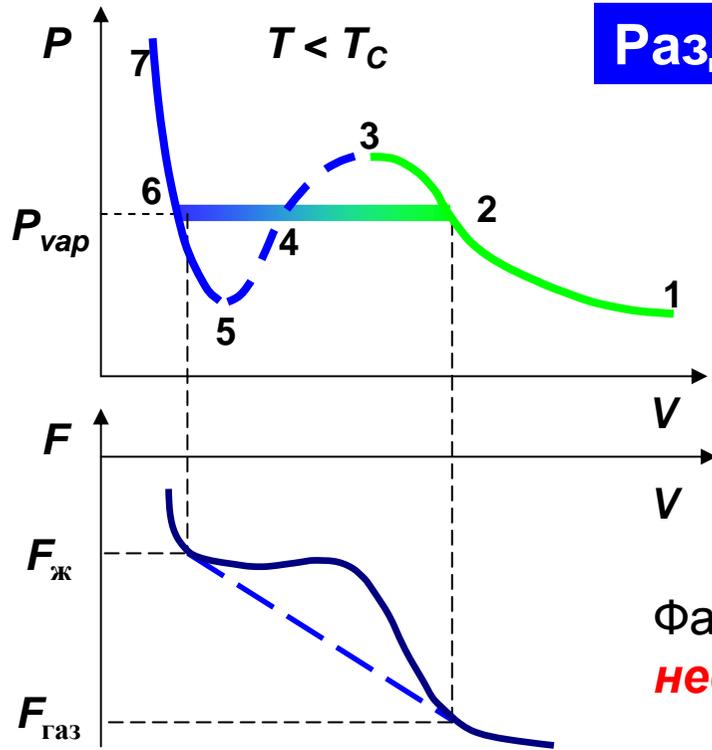


$$N = N_{\text{газ}} + N_{\text{жидкость}}; \quad \frac{N_{\text{газ}}}{N} = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}; \quad \frac{N_{\text{жидкость}}}{N} = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1}$$

$$F = \frac{F_1}{N} N_{\text{жидкость}} + \frac{F_2}{N} N_{\text{газ}} = F_1 \frac{V - V_2}{V_1 - V_2} + F_2 \frac{V_1 - V}{V_1 - V_2}$$

- уравнение касательной к кривой $F(V)$.

Разделение фаз в модели Ван дер Ваальса



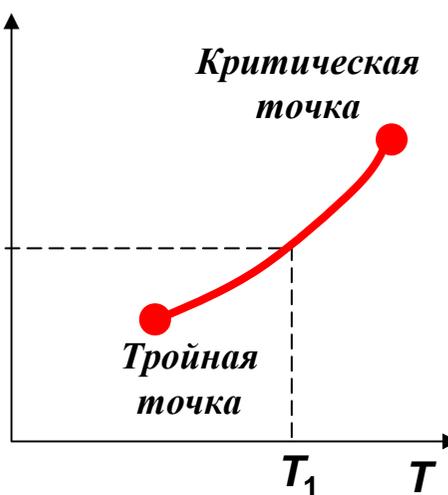
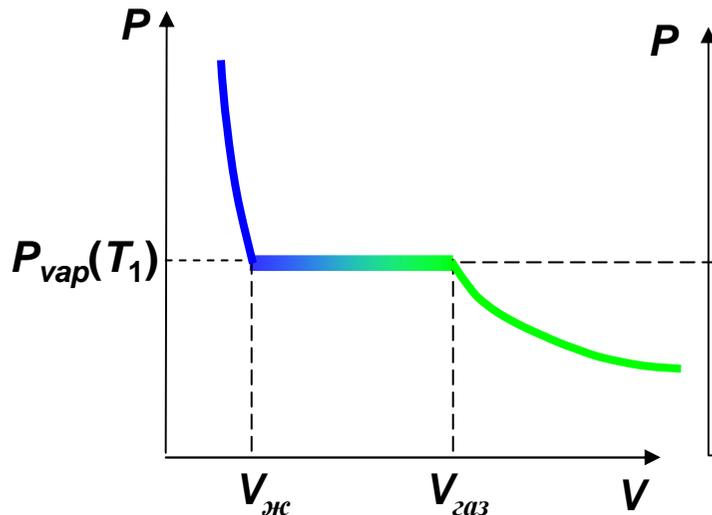
Поскольку касательная $F(V)$ проведенная между точками V_1 and V_2 имеет постоянный наклон, давление системы постоянно в этом интервале :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P \quad \text{или} \quad \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

Две совместные фазы находятся в механическом равновесии при давлении насыщенного пара P_{vap} .

Фаза называется **метастабильной** если $\partial P/\partial V < 0$ и **нестабильной** если $\partial P/\partial V > 0$

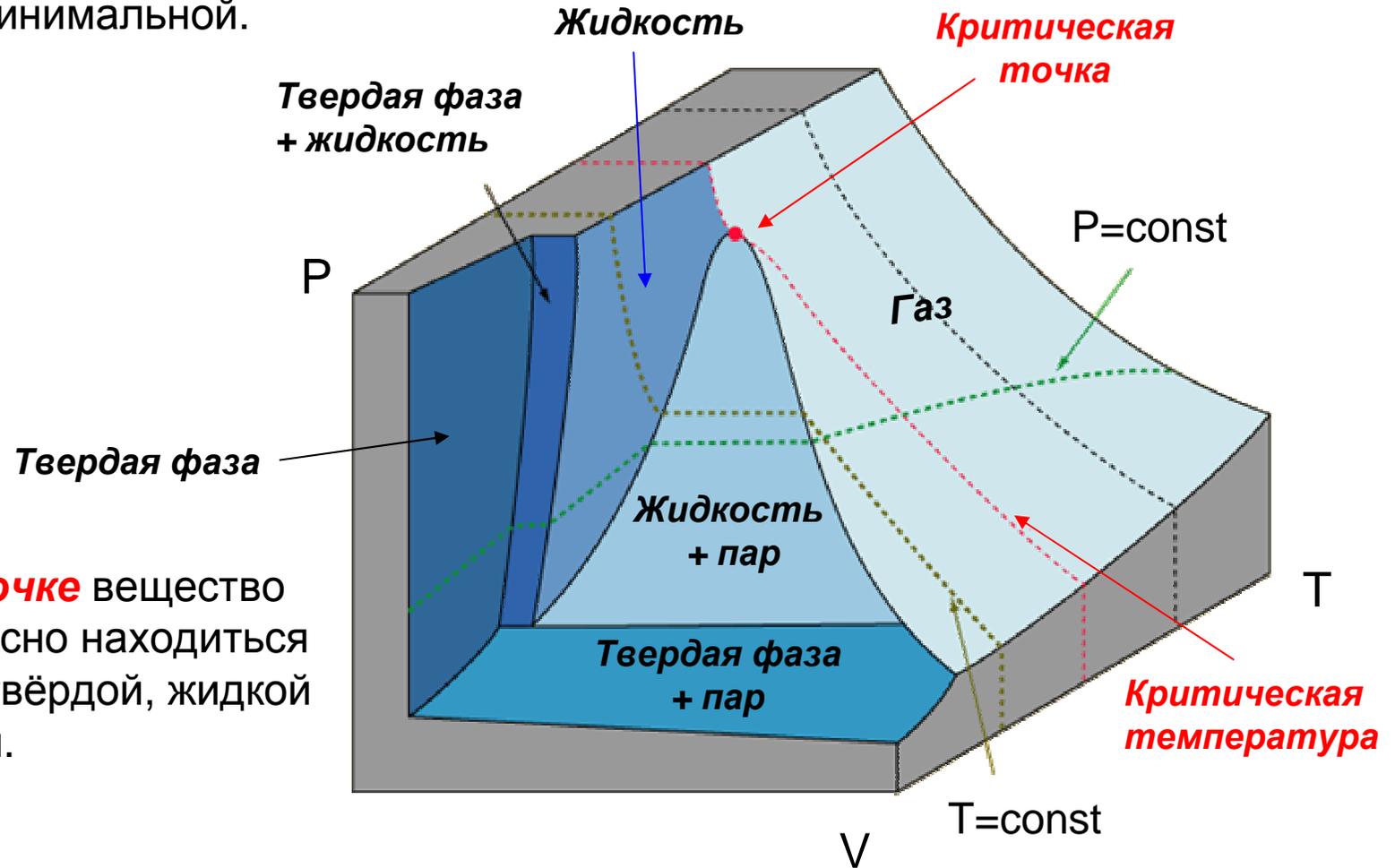
Две стабильные ветви 1-2-3 и 5-6-7 соответствуют **различным фазам**



- Критическая точка**
- Вдоль ветви 1-2-3 давление P мало, объем V велик - малая плотность - газовая фаза.
 - Вдоль ветви 5-6-7 объем V мал, давление P велико - большая плотность - жидкая фаза.
 - Между ветвями - фазовый переход газ-жидкость.
- Тройная точка**

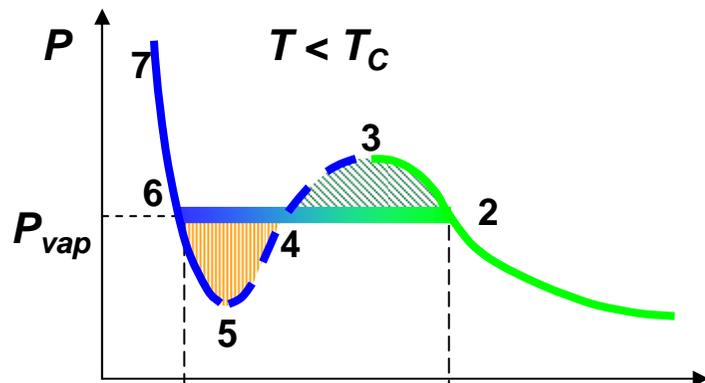
PVT диаграмма и фазы вещества

При $T=T_c$ плотность и давление насыщенного пара становятся максимальными, а плотность жидкости, находящейся с ним в динамическом равновесии, становится минимальной.



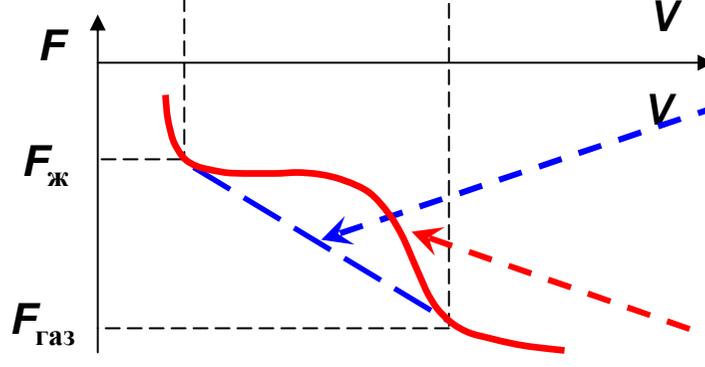
В **тройной точке** вещество может равновесно находиться в трёх фазах: твёрдой, жидкой и газообразной.

Правило Максвелла



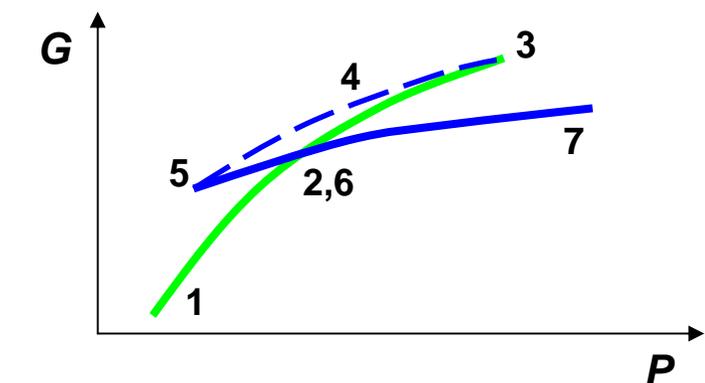
Из определения касательной на диаграмме $F-V$:

$$F_{газ} - F_{жл} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} (V_2 - V_6) = P_{vap} (V_6 - V_2)$$



Площадь под изотермой 2-6 на диаграмме $P-V$:

$$\int_{V_6}^{V_2} P dV = - \int_{V_6}^{V_2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV = - (F_{газ} - F_{жидкость})$$



Следовательно $\int_{V_6}^{V_2} P dV = P_{vap} (V_2 - V_6)$ ↓

Площади участков 2-3-4-2 и 4-5-6-4 равны
- **Правило Максвелла**

На диаграмме $G-P$ наблюдаем бифуркацию:
нижние ветви соответствуют стабильным фазам,
верхняя ветвь нестабильна

Системы с кулоновским взаимодействием (плазма)

Рассмотрим статистическую систему состоящую из электрически заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона:

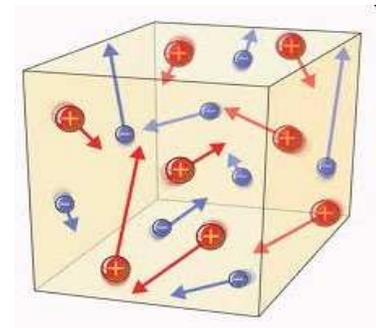
$$U(\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e_i e_j}{r_{ij}}$$

Эта система классически нестабильна, частицы или образуют локализованный огромный заряд (притяжение), или улетят на бесконечность (отталкивание).

Термодинамический предел?

Предположим что

- Сумарный заряд равен нулю: $\sum_i e_i = 0$
- Система квантовомеханическая
- Заряженные частицы являются фермионами



Определение: плазмой называется квази-нейтральный ионизированный газ большого количества свободных зарядов, присутствие которых связано с коллективными электромагнитными эффектами.

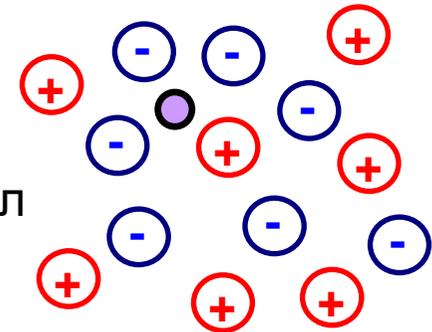
- Экранировка Дебая
- Плазменные осцилляции (плазмоны)
- Циркулярное движение частиц в магнитном поле

Дебаевское экранирование в плазме

В системе имеется N положительных зарядов e и N отрицательных зарядов $-e$
 Отталкивание на малых расстояниях (принцип Паули) не дает частицам сблизится
 Плотность свободных зарядов определяется распределением Больцмана

$$n_{\pm} = n_0 e^{\mp \phi(r)/k_B T}; \quad \langle e^{\mp \phi(r)/k_B T} \rangle \approx 1 \mp \frac{\phi(r)}{k_B T}$$

$$\phi(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} - \text{электростатический (кулоновский) потенциал заряда } e$$



Добавим в систему пробный заряд e - какой его потенциал?

Уравнение Пуассона $\Delta\phi(r) = -4\pi e(n_+ - n_-) = \frac{8\pi e^2 n_0}{k_B T} \phi(r) \equiv \frac{\phi(r)}{r_D^2}$

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{8\pi e^2 n_0}}$$

Дебаевский радиус

$$\phi = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

Заряд экранирован электронным облаком плотность которого равна

$$\rho(r) = e(n_+ - n_-) = -\frac{e}{4\pi r_D^2} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

Заметим: $4\pi \int r^2 \rho(r) dr = -e$

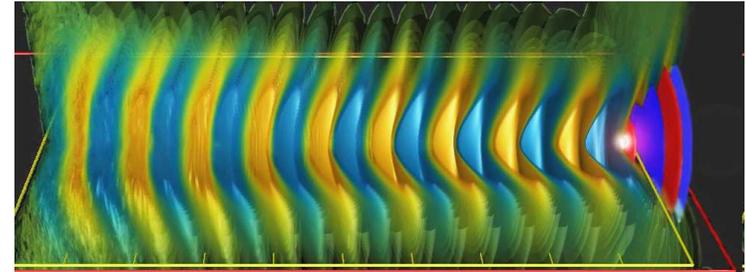
Пробный заряд полностью экранирован внутри сферы радиуса r_D

Корреляционные функции электронов в плазме

Частицы плазмы создают экранирующее поле пробного заряда и сами по себе являются пробными зарядами - в плазме постоянно возникают и создаются неоднородности. Время их существования можно оценить как ($mv^2 \sim k_B T$)

$$\tau = \frac{r_D}{v} = \sqrt{\frac{k_B T}{8\pi n_0 e^2}} \sqrt{\frac{m}{k_B T}} = \sqrt{\frac{m}{8\pi n_0 e^2}} \sim \omega_0^{-1}$$

ω_0 - ленгмюровская частота



В плазме происходят коррелированные колебания электромагнитного поля и электронной плотности - распространяются ленгмюровские волны частоты ω_0 .

Величина $\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{0}) \rangle$ - двухточечная корреляционная функция - определяет вероятность обнаружить одну частицу в точке $\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$, а другую такую же частицу в точке \mathbf{r} . Очевидно что эта величина равна произведению вероятности нахождения частицы в точке $\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$ и вероятности обнаружить вторую частицу в точке \mathbf{r} при условии что первая частица уже находится в начале координат.

$$\langle \rho_{\pm}(\mathbf{r})\rho_{\mp}(\mathbf{0}) \rangle = \mp \frac{e^2 n^2}{rT} e^{-\frac{r}{r_D}}$$

Термодинамика идеальной плазмы

С учетом дебаевской экранировки потенциальная энергия взаимодействия электронов в плазме записывается как

$$U(\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e_i e_j}{r_{ij}} \longrightarrow U = \frac{V}{2} \int d^3 r \frac{e^2}{r} \langle [\rho_+(r) - \rho_-(r)][\rho_+(0) - \rho_-(0)] \rangle$$
$$= -4\pi V \frac{k_B T}{8\pi r_D^3} = -\frac{V}{\sqrt{8\pi}} \frac{e^3 n_0^{3/2}}{\sqrt{k_B T}} \propto \frac{V}{\sqrt{T}}$$

Внутренняя энергия плазмы $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{U}$ и ее термодинамические характеристики определяются соотношениями (индекс (0) соответствует $e=0$):

Теплоемкость
идеальной плазмы:

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} = c_V^{(0)} - \frac{U}{2T}$$

Энтропия
идеальной плазмы:

$$S^{(0)} + \frac{U}{3V}$$

Давление
идеальной плазмы:

$$P = P^{(0)} + \frac{U}{3V}$$

Свободная энергия
идеальной плазмы:

$$F = F^{(0)} + \frac{2U}{3}$$

Домашнее задание: проверить эти соотношения!

Осцилляции в плазме

Теория плазмы = Статистическая физика + Электродинамика Максвелла

Рассмотрим систему, состоящую из n_0 фиксированных ионов с зарядом $+e$ и n_0 электронов, малая часть которых $n(\mathbf{r}, t)$ приходит в движение в слабом внешнем поле \mathbf{E} :

$$n_+ = n_0; \quad n_- = n_0 + n(\vec{r}, t); \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n \vec{v}) = 0$$

Уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot [(n_0 + n)\vec{v}] = 0 \implies \frac{\partial n}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot \vec{v} = 0; \quad \cancel{n \nabla \vec{v}} \ll n_0 \nabla \cdot \vec{v}$$

Уравнение движения: $m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -e \vec{E}$	Уравнение Максвелла: $\nabla \cdot \vec{E} = -4\pi e n$
---	--

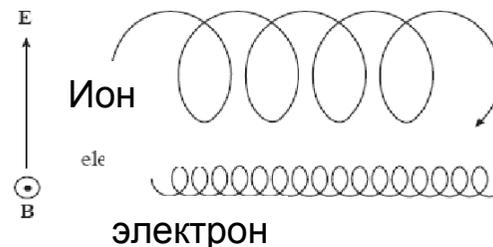
$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right) n = 0$$

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m}$$

В более общем случае - движение под действием силы Лоренца

$$m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = e(\vec{E} + [\vec{v} \times \vec{B}]) \quad \omega_C = \frac{eB}{m}$$

циклотронная частота



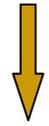
плазменная частота

Физика плазмы - гидродинамическая модель

Напомним: Уравнения Максвелла означают выполнение теоремы Пойнтинга:

$$\nabla \vec{E} = \rho; \quad \nabla \vec{B} = 0; \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad \nabla \times \vec{B} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{S} = -\vec{E} \cdot \vec{j} - \vec{E} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} - \vec{H} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}; \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$



$$-\int d^3x \vec{j} \cdot \vec{E} = \oint d\vec{\sigma} \cdot \vec{S} + \frac{1}{2} \int \frac{\partial}{\partial t} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H})$$

Работа ЭМ поля

Поток энергии через границу объема V

Изменение энергии в объеме V

Динамика плазмы (магнетогидродинамика):

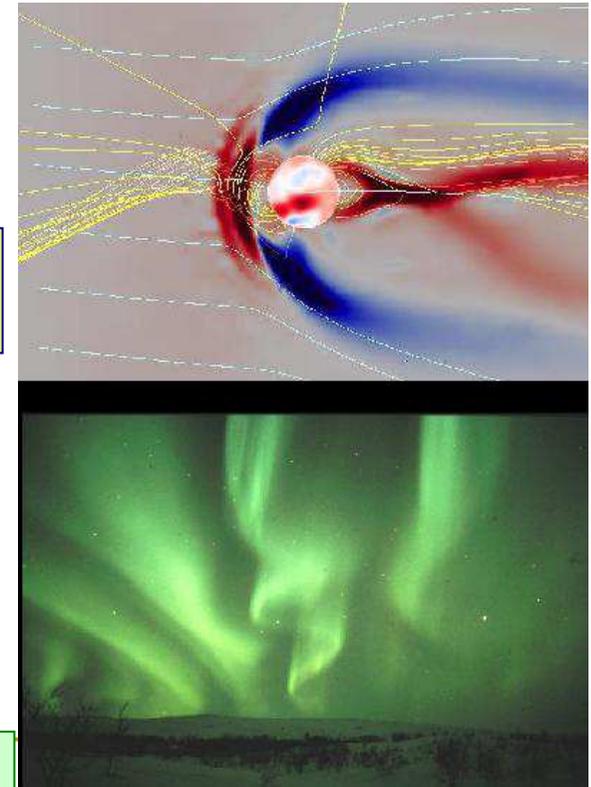
$$-\oint d\vec{\sigma} \vec{E} \times \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} \int d^3x \frac{B^2}{2} + \int d^3x \frac{j^2}{\eta} + \int d^3x \vec{v} \cdot \vec{j} \times \vec{B}$$

Поток энергии

Изменение энергии поля B в объеме V

Нагрев плазмы

Ускорение потока частиц полем B

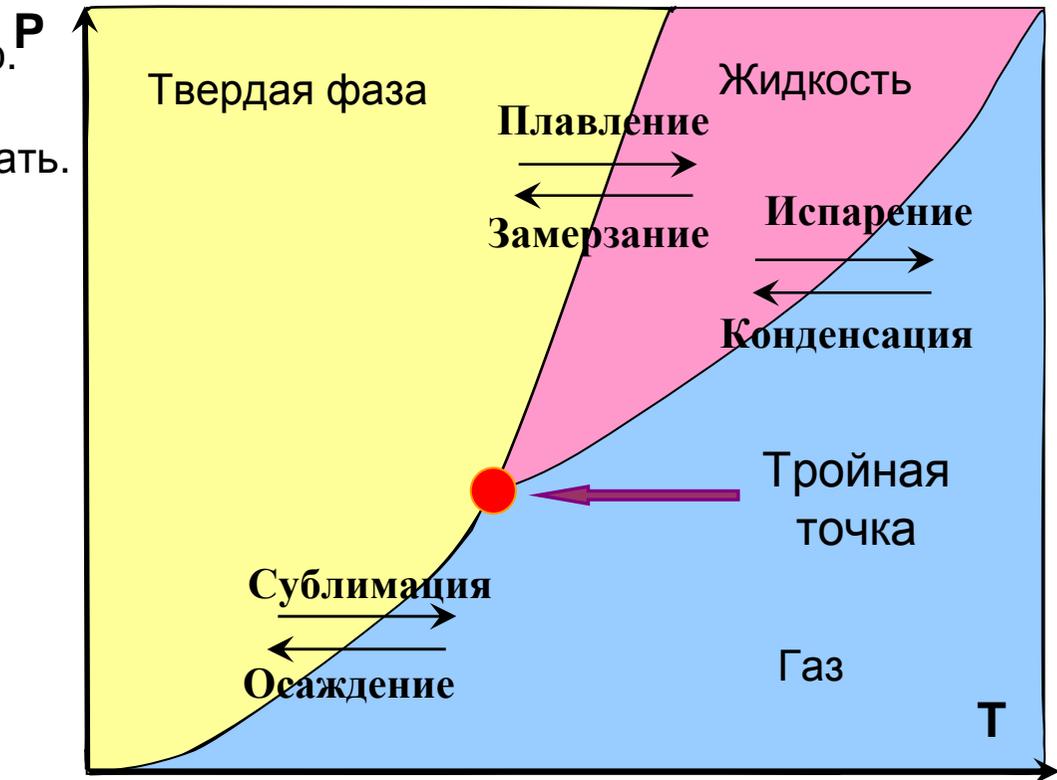


Фазовые переходы

Каждая точка на фазовой диаграмме соответствует равновесному состоянию. Различные фазы разделены кривыми вдоль которых они могут сосуществовать. В **тройной точке** возможно сосуществование всех 3 фаз.

Если в ходе эволюции система пересекает кривую раздела фаз то происходит фазовый переход.

Условие равновесия:
равенство свободной энергии Гиббса обеих фаз:
 $G_1(P,T) = G_2(P,T)$



$$G \equiv E - TS + PV = N\mu \quad \longrightarrow \quad \mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$$

При этом должны также выполняться условия теплового и механического равновесия фаз: $T_1=T_2$, $P_1=P_2$ - граница фаз не перемещается и они находятся при одной и той же температуре. Однако энтропия и энтальпия фаз различны:

$$G = H - TS \implies \Delta H = T\Delta S$$

Уравнение Клаузиуса-Клайперона

Продифференцируем условие равновесия фаз по температуре

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \implies \frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT}$$

$$\boxed{d\mu = -SdT + VdP} \quad \longrightarrow \quad -S_1 + V_1 \frac{dP}{dT} = -S_2 + V_2 \frac{dP}{dT}$$

Следовательно, на границе раздела фаз выполняется условие

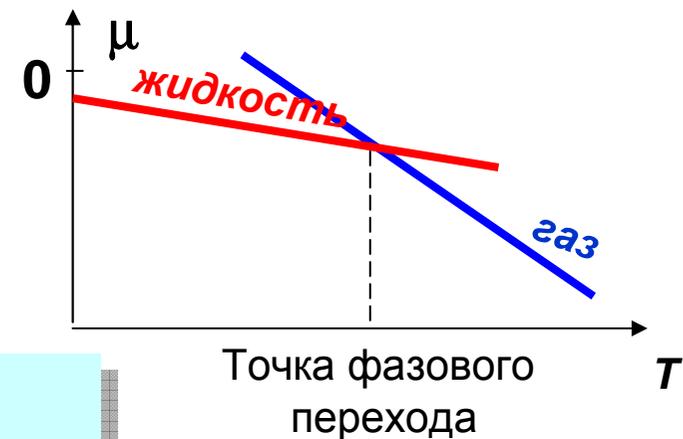
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Определяя **теплоту фазового перехода** как

$Q = T(S_1 - S_2) = T \Delta S$, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

- Уравнение
Клаузиуса-Клайперона

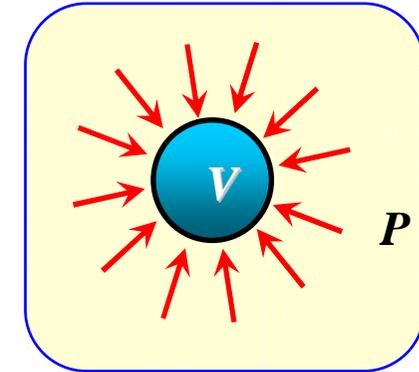


Конденсация и поверхностные явления

Рассмотрим каплю жидкости в газе: ее расширение связано с работой

$$dA = pdV - \gamma dS$$

Коэффициент поверхностного натяжения



$$dE = dQ - PdV + \gamma dS; \quad E = \frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon_\infty + 4\pi r^2 \gamma$$

Свободная энергия Гиббса для капли жидкости $G = \frac{4}{3}\pi r^3 \mu_\infty + 4\pi \gamma r^2$

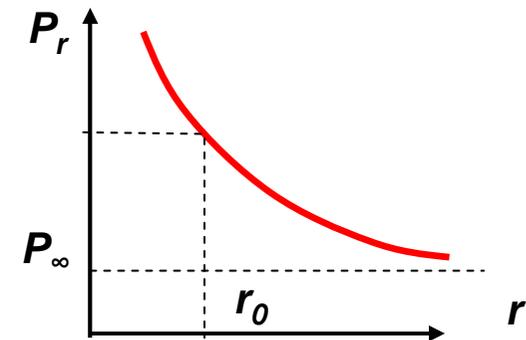
Условие равновесия фаз $G_1(P, T) = G_2(P, T)$ - радиус капли должен минимизировать свободную энергию системы $G = M_1 \mu_1 + M_2 \mu_2 + 4\pi r^2 \gamma$

При изменении объема капли $\delta M_1 = -\delta M_2$ $\delta G = 0 = \delta M_1 (\mu_1 - \mu_2 + 8\gamma \pi r \frac{\partial r}{\partial M_1})$

$$\frac{\partial r}{\partial M_1} = \frac{1}{4\pi \rho_1 r^2} \rightarrow \mu_2 - \mu_1 = \frac{2\gamma}{\rho_1 r} \left| \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \right.$$

$$\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} = \frac{2\gamma}{\rho_1 r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)_T - \frac{2\gamma}{\rho_1^2 r} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T$$

Для идеального газа $\rho_2 = \frac{m}{k_B T} P \left| \left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)_T = -\frac{k_B T}{m} \frac{\rho_1 r^2}{2\gamma P} \right.$



$$P(T) = P_\infty \exp\left(\frac{2\gamma m}{\rho k_B T r}\right)$$

Пример: фазы углерода



Напомним: Условие равновесия фаз на плоскости P, T :

$$G_1(P, T) = G_2(P, T) \quad \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

При нормальных условиях графит стабильнее алмаза!

$$G_{\text{графит}} = 0 \quad G_{\text{алмаз}} = 2.9 \text{ kJ}$$

(diamonds are not forever...).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} = V \quad \rightarrow \quad (G)_{T, N} \approx (G)_{T, N, P_0} + (P - P_0)V$$

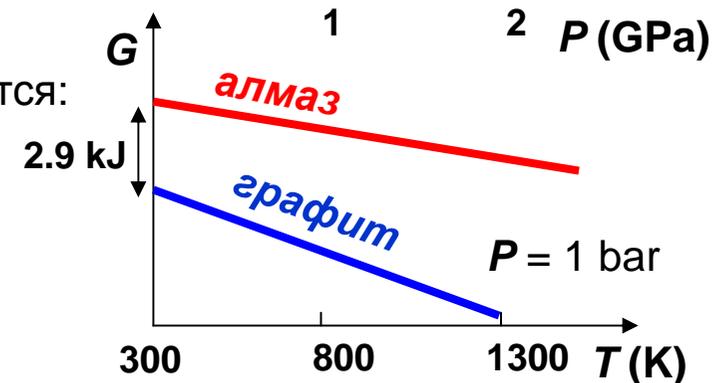
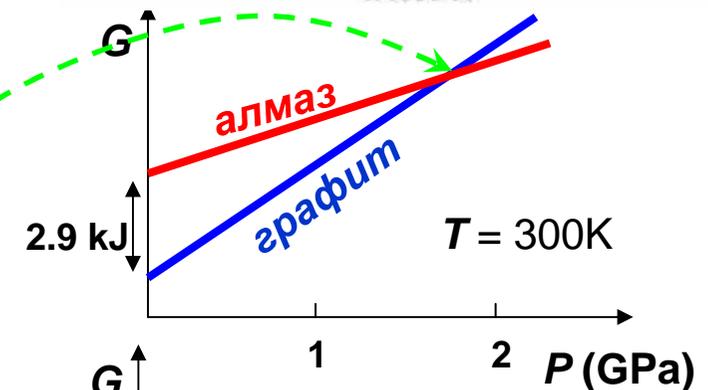
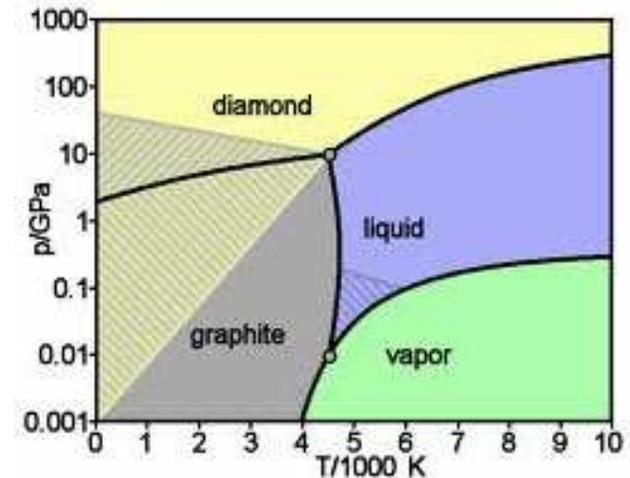
следовательно, поскольку молярный объем графита больше молярного объема алмаза, $G_{\text{графит}}$ растет с увеличением давления быстрее чем $G_{\text{алмаз}}$

Алмаз становится стабильнее графита при $P > 1.5 \text{ GPa}$

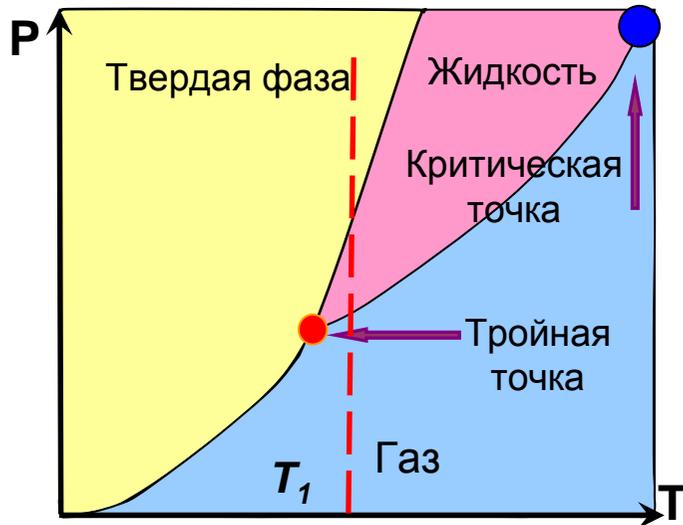
С ростом T , диапазон стабильности графита увеличивается:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S \quad \rightarrow \quad (G)_{P, N, T} \approx (G)_{P, N, T_0} - (T - T_0)S$$

$$S_{\text{графит}} = 5.74 \text{ J/K}, \quad S_{\text{алмаз}} = 2.38 \text{ J/K},$$

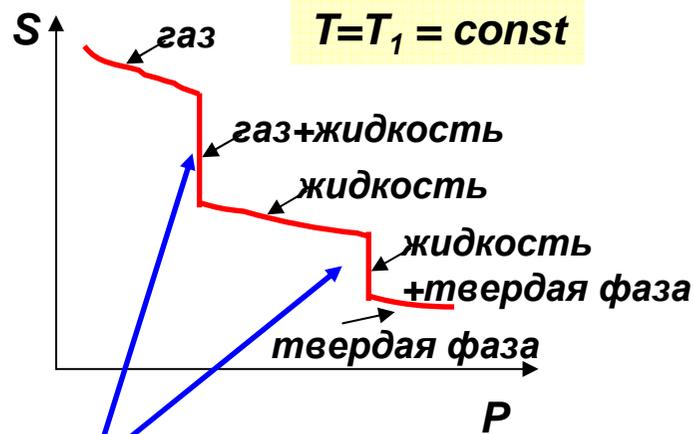


Фазовые переходы первого рода

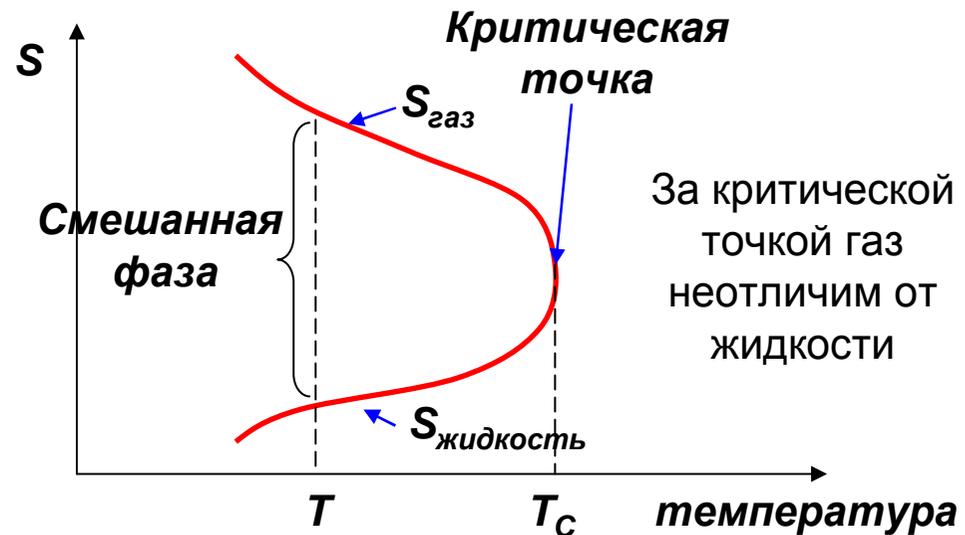


При фазовом переходе первого рода скачкообразно меняются экстенсивные параметры системы, например ее энтропия, внутренняя энергия, удельный объем и т.д.

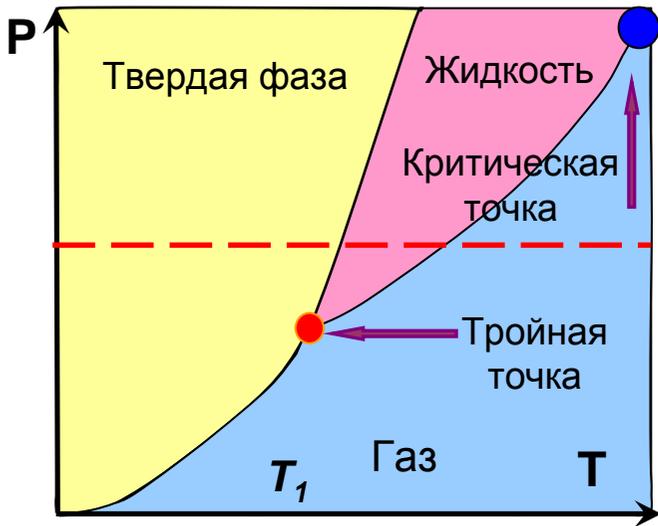
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$



Теплота испарения ΔQ обычно больше теплоты плавления (беспорядок, возникающий в системе при испарении больше чем при плавлении).



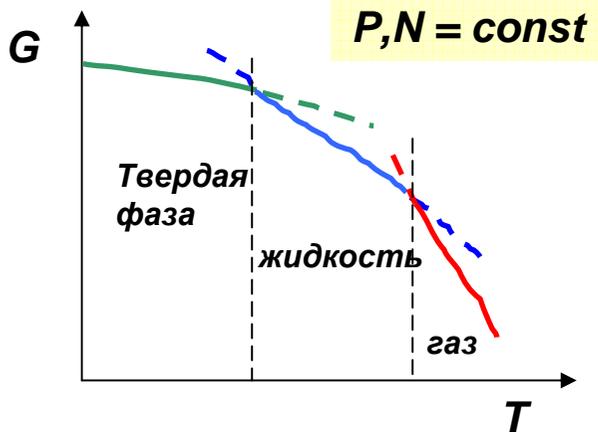
Вопрос: Может ли существовать критическая точка на кривой плавления?



Фазовые переходы первого рода

При фазовых переходах первого рода кривая раздела фаз $G(T)$ имеет физический смысл вне точки пересечения, соответствующая **метастабильной фазе**.

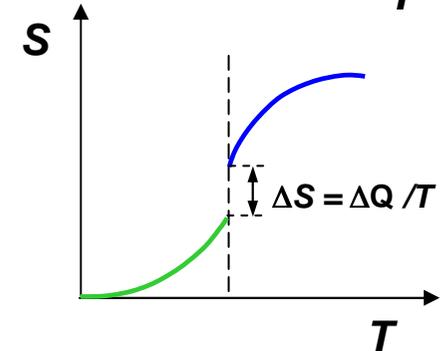
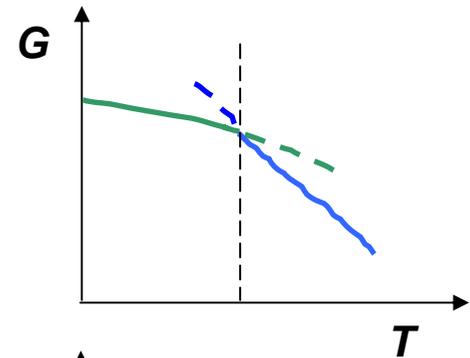
Существует энергетический барьер между фазами, не дающий немедленно осуществиться переходу от фазы с большим химпотенциалом μ к фазе с меньшим μ (газ, охлажденный до $T < T_{cr}$ сразу не конденсируется поскольку энергия поверхностного натяжения делает невыгодным образование маленьких капель).



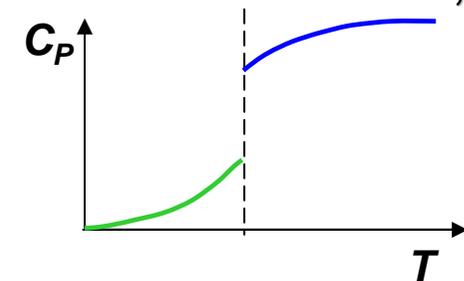
Кривая $G(T)$ при $P, N = \text{const}$, всегда имеет отрицательный наклон:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N}$$

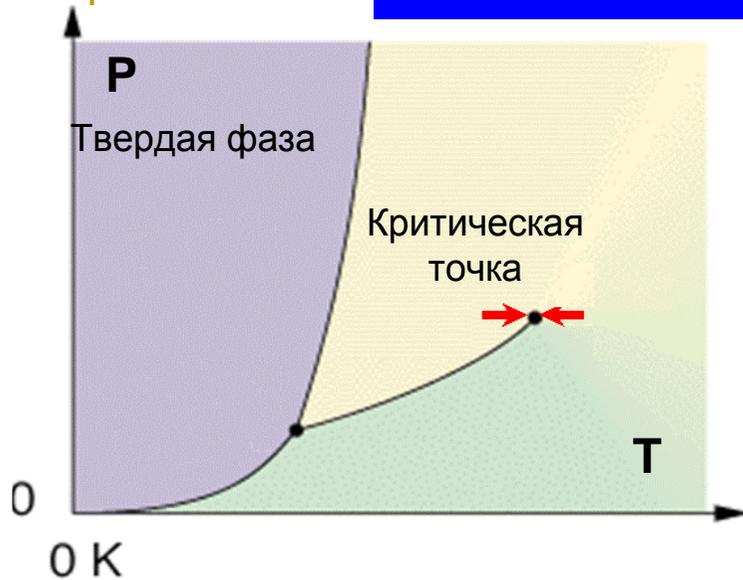
Вода в жидкой фазе может находиться при T много меньше 0°C : вода в органических клетках может охладиться до -47°C (растения).



$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N}$$



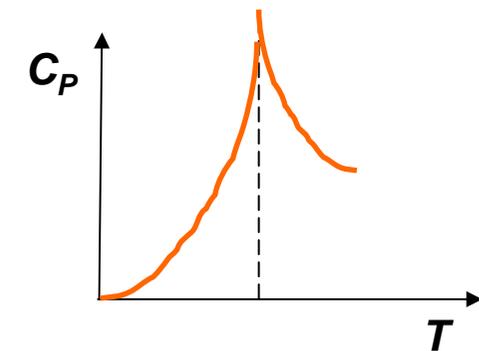
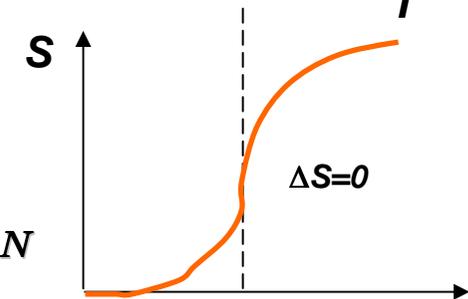
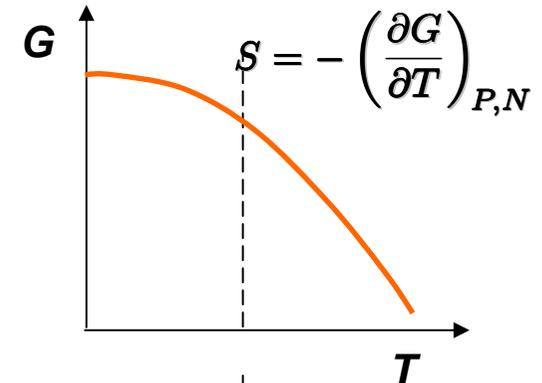
Фазовые переходы второго рода



В ходе эволюции вдоль кривой раздела фаз в направлении критической точки постепенно исчезает различие между газом и жидкостью которые становятся неразличимыми при (T_C, P_C) .

Связанный с изменением температуры фазовый переход происходящий в самой критической точке называется **переходом второго рода**. В отличие от перехода первого рода, он не связан с изменением внутренней энергии и энтропии, однако теплоемкость $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ расходится в точке перехода (“ λ ”-точка - см раздел **теплоемкость бозонного газа - Часть 6**).

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N}$$

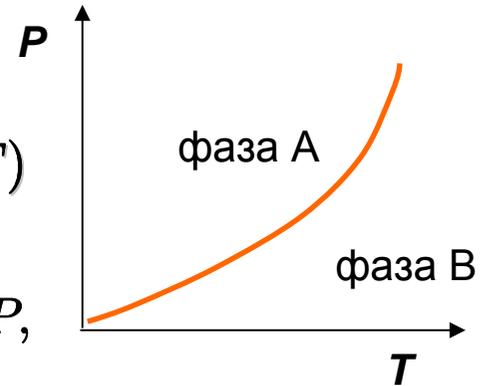


Соотношения Эренфеста

При фазовом переходе 2 рода энтропия и объем системы непрерывны на линии раздела фаз:



$$S_A(P, T) = S_B(P, T); \quad V_A(P, T) = V_B(P, T)$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S_A}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S_A}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial S_B}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S_B}{\partial P} \right)_T dP, \\ \left(\frac{\partial V_A}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V_A}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V_B}{\partial P} \right)_T dP \end{array} \right.$$

Соотношения Максвелла

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P; \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T; \quad \alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

изотермическая сжимаемость

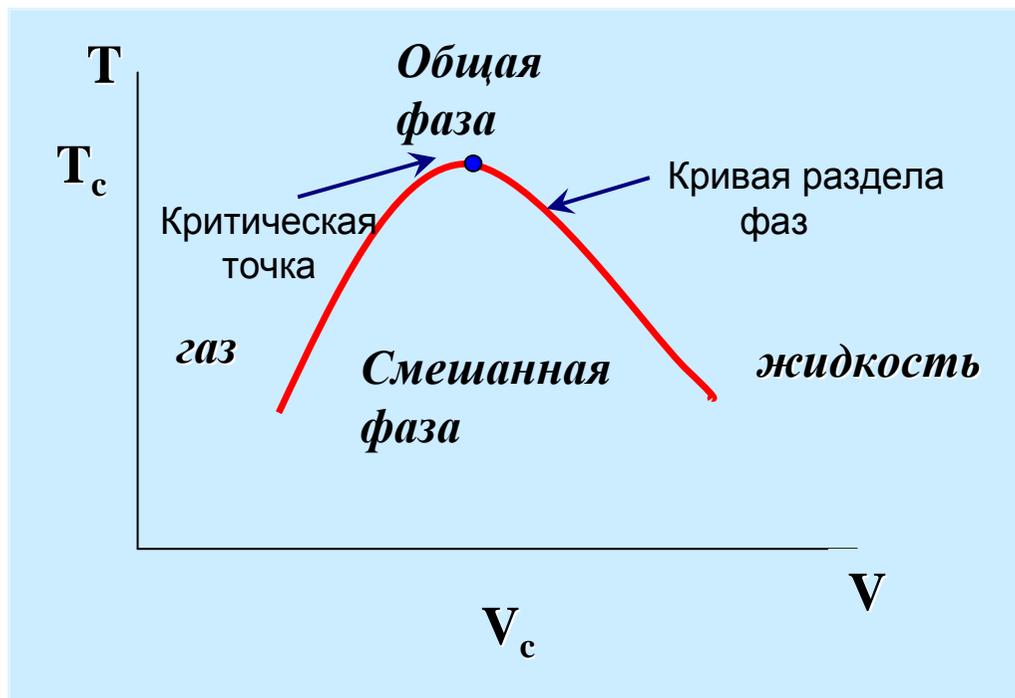
Коэффициент термического расширения

Соотношения Эренфеста:

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial S_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S_A}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S_B}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S_A}{\partial P} \right)_T} = \frac{\Delta C_P}{TV \Delta \alpha}$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_A}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V_B}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial V_A}{\partial P} \right)_T} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}$$

Критические индексы

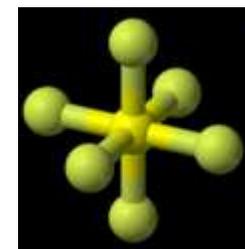


Рассмотрим фазовую диаграмму зависимости температуры вещества от его объема при фиксированном давлении. При температуре ниже критической две фазы могут сосуществовать.

Проблема: какую форму имеет эта кривая в окрестности критической точки? Какое уравнение ее описывает?

Экспериментально измерено что, например для гексафторида серы SF_6

$$V_{gas} - V_{liquid} \sim (T_c - T)^{0.327 \pm 0.006}$$



Число 0.327 ± 0.006 называется критической экспонентой

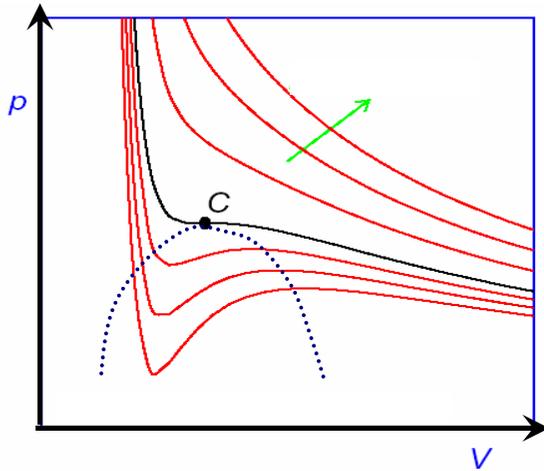
Критическая экспонента не зависит от типа вещества, она определяется только размерностью системы и характером взаимодействия. Также известно что

$$P - P_c \sim (V - V_c)^{4.830 \pm 0.008}$$

Критические индексы: газ Ван дер Ваальса

Напомним: Уравнение состояния газа Ван дер Ваальса в приведенных переменных

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8k_B\hat{T}}{3}$$



$T < T_c \iff \hat{T} < 1$ имеется 2 решения (V_1 - газ, V_2 - жидкость):

$$\hat{P} = \frac{8\hat{T}}{2\hat{V}_2 - 1} - \frac{3}{\hat{V}_2^2} = \frac{8\hat{T}}{2\hat{V}_1 - 1} - \frac{3}{\hat{V}_1^2}$$

$$\hat{T} = \frac{(3\hat{V}_2 - 1)(3\hat{V}_1 - 1)(V_2 - V_1)}{8V_1^2V_2^2} \approx 1 - \frac{1}{16}(V_1 - V_2)^2$$

в окрестности критической точки $V_1 \sim V_2 \rightarrow 1$

При приближении к критической точке $V_1 - V_2 \sim (T_c - T)^{1/2}$

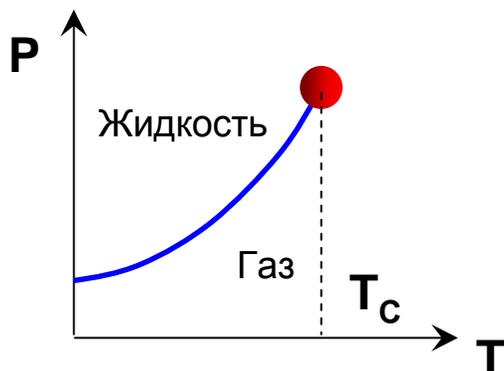
Как объем зависит от давления при приближении к критической точке?

Поскольку в ней $(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$, разложение в ряд Тейлора начинается с

$$P - P_c \sim (V - V_c)^3$$

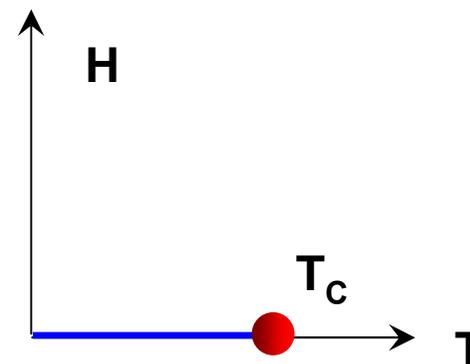
Вопрос: Как зависит от температуры сжимаемость $(\partial P / \partial V)_T$ в окрестности критической точки?

Критические индексы: модель Изинга



$$M = \tanh(\beta H + 4J\beta M)$$

При ненулевом внешнем поле \mathbf{H} фазовый переход в 2d модели Изинга связанный с изменением температуры отсутствует.



Однако, при $T < T_c$ при изменении знака \mathbf{H} происходит фазовый переход, связанный со скачком намагниченности

Рассмотрим случай $H=0$ и $T - T_c \ll T_c$



$$M \approx 4J\beta M - \frac{1}{3}(4J\beta M)^3 + \dots$$

$H=0$:

$$M_0 \sim (T_c - T)^{1/2}$$

$H \neq 0$: В критической точке $4J\beta = 1$

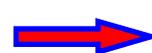
$$M = \tanh(\beta H/4J + M)$$

$$\approx \frac{H}{4J} + M - \frac{1}{3} \left(\frac{H}{4J} + M \right)^3 + \dots$$

$$\approx \frac{H}{4J} + M - \frac{1}{3} M^3 + \dots \longrightarrow M \sim H^{1/3}$$

Заметим: численное решение модели Изинга в 3d дает:

$$V_{gas} - V_{liquid} \sim (T_c - T)^{0.327 \pm 0.006}$$



$$M_0 \sim (T_c - T)^{0.32}$$

Фазовые переходы второго рода

Фазовый переход второго рода происходит не только при прохождении системы через критическую точку. Примерами таких переходов являются

- переход парамагнетик-ферромагнетик или парамагнетик-антиферромагнетик (модель Изинга)
 - переход металлов в сверхпроводящую фазу
 - переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние
- Намагниченность
 - Конденсат куперовских пар
 - Плотность сверхтекучей компоненты

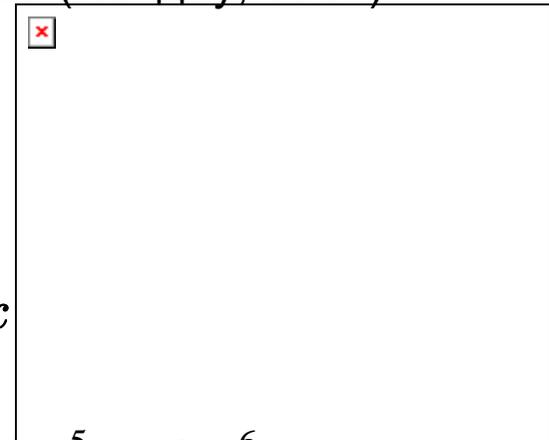
Величиной, сигнализирующей о произошедшем переходе второго рода является **параметр порядка** значение которого при этом скачкообразно меняется от 0 в неупорядоченной фазе до 1 в упорядоченной фазе (Ландау, 1937).



Параметр порядка может быть скаляром, комплексным числом, вектором и т.д.

Основная идея: свободная энергия является аналитической функцией параметра порядка: $F = \int f(\eta, T) d^3x$

$$f = f_0 + f_1\eta + f_2\eta^2 + f_3\eta^3 + f_4\eta^4 + f_5\eta^5 + f_6\eta^6 + \dots$$



Фазовые переходы: нарушенная симметрия

Замечание: фазовый переход модели Изинга является переходом *порядок-беспорядок*

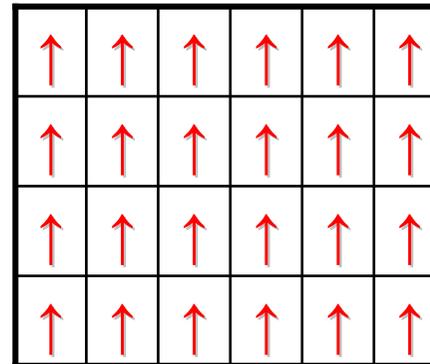
Нарушение симметрии

При $H=0$ модель Изинга симметрична относительно выбора направления спина, основное состояние двукратно вырождено. Можно ожидать что при этом спонтанная намагниченность системы равна 0:

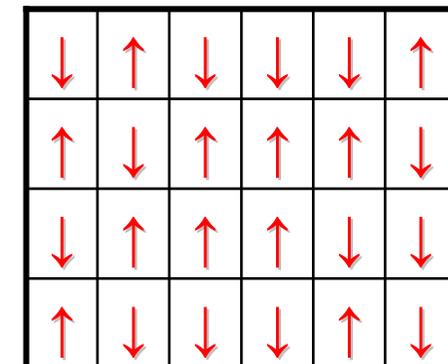
$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \left(\sum_{i=1}^N \mu_i S_i \right) e^{-\beta E_n} = 0 ?$$

Однако, при температуре $T < T_c$ система спонтанно переходит в одно из двух возможных состояний, дискретная симметрия относительно выбора направления спина нарушена и $\langle M \rangle \neq 0$

Параметр порядка системы - ее намагниченность



Ферромагнетик
(порядок)



Парамагнетик
(беспорядок)

Фазовые переходы: общие замечания

- При фазовых переходах новое состояние непрерывно возникает из предыдущего: при $T \rightarrow T_c$ оба состояния неразличимы
- При $T < T_c$ существуют несколько макроскопически различных состояний - принцип нарушенной симметрии - термодинамические состояния не имеют полной симметрии гамильтониана, вместо этого имеется некоторый оператор симметрии, связывающий эти состояния.
- Термодинамические потенциалы (F, E, S, \dots) непрерывны в точке фазового перехода, но они не обязательно являются в этой точке аналитическими (разрыв производных)
- Термодинамические флуктуации, связанные с перемешиванием различных макроскопических состояний, становятся критически важными при $T \rightarrow T_c$
- Теория среднего поля неприменима в этом пределе!
- Термодинамические потенциалы в окрестности точки фазового перехода $T \rightarrow T_c$ ведут себя по степенному закону $|1 - T/T_c|^\alpha$; производные потенциалов также описываются степенным законом но они могут расходиться если степень $\alpha < 0$
- Невозможно классифицировать фазовые переходы по порядкам, в которых разрывной становится свободная энергия (П. Эренфест)

Фазовые переходы: теория Ландау

Напомним: в модели Изинга ($H=0$)

$$F \approx -Nk_B T \ln 2 + [2NJ(1 - 4J\beta)] M^2 + \left(\frac{8N}{3}\beta^3 J^4\right) M^4 + \dots$$

$$F = f_0 + f_1\eta + f_2\eta^2 + f_3\eta^3 + f_4\eta^4 + f_5\eta^5 + f_6\eta^6 + \dots$$

$$\begin{cases} f_0 = -Nk_B T; \\ f_2 = 2NJ(1 - 4J\beta); \\ f_4 = \frac{8N}{3}\beta^3 J^4; \\ f_1 = f_3 = f_5 = 0 \end{cases}$$

Полагая что $f_2=0$ при фазовом переходе второго рода в точке $T = T_c$ получим

$$4J = k_B T_c; \quad f_4(T_c) = \frac{N}{24} \quad \text{и вблизи точки перехода} \quad f_2(T) \approx C(T - T_c)$$

$$\text{Следовательно} \quad M_0 \approx \pm \sqrt{\frac{12C}{N}} (T_c - T)^{1/2} \sim (T_c - T)^{1/2}$$

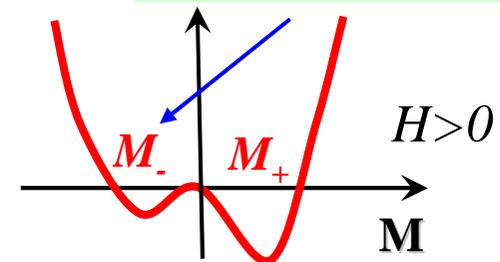
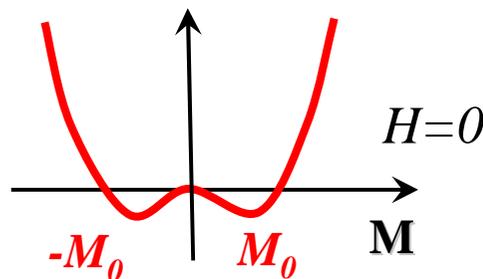
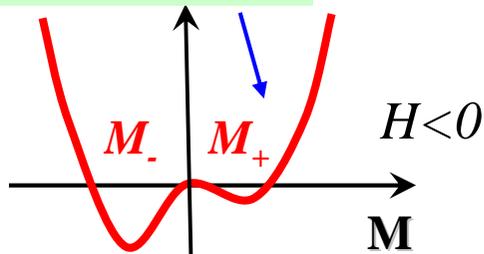
Критический индекс!

Рассмотрим случай $H \neq 0$ при достаточно низких температурах

$$F \approx -Nk_B T \ln 2 + 2JNM^2 - \frac{N}{2k_B T} (H + 4JM)^2 + \frac{N}{24(k_B T)^3} (H + 4JM)^4 + \dots$$

метастабильная фаза

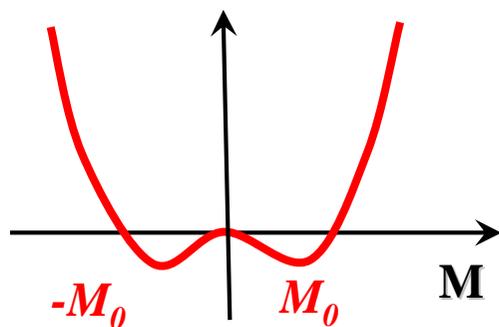
метастабильная фаза



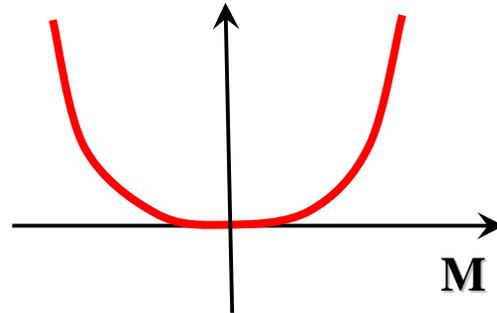
Фазовые переходы: нарушенная симметрия

Фазовый переход второго рода происходит, когда новое состояние с нарушенной симметрией непрерывно возникает из неупорядоченной высокотемпературной фазы

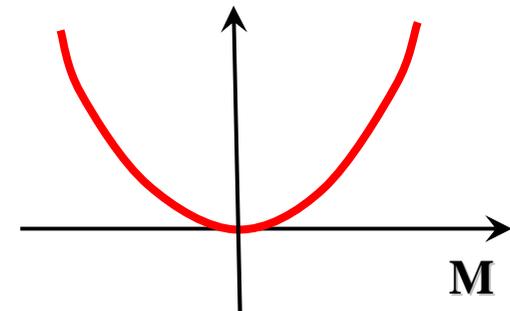
$$f - f_0 = a(T - T_c)M^2 + bM^4$$



$$T < T_c$$



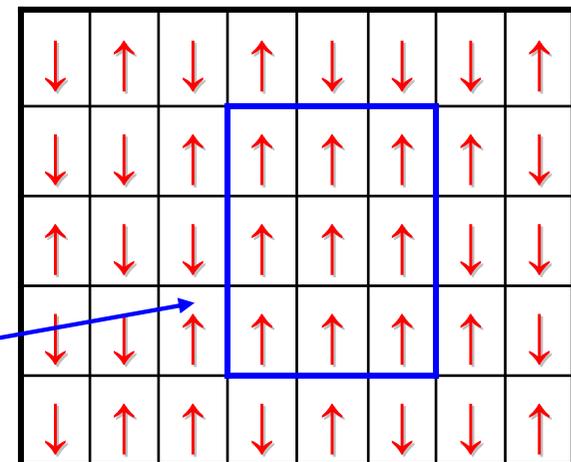
$$T = T_c$$



$$T > T_c$$

Гамильтониан модели Изинга $E = -\mathbf{J} \sum S_i S_j - \mathbf{H} \sum S_i$ при $H=0$ инвариантен относительно выбора направления спина. Магнитное поле является параметром, нарушающим эту симметрию

зародыш упорядоченной
низкотемпературной фазы



Фазовые переходы второго рода: теория Ландау

- Фазовые переходы второго рода связаны с возникновением новой фазы с нарушенной симметрией, эта фаза непрерывным образом возникает из неупорядоченной (высокотемпературной) фазы
- Фазовый переход второго рода - это переход порядок-беспорядок, симметрия упорядоченной фазы ниже чем симметрия гамильтониана
- В упорядоченной фазе имеется выбор между несколькими состояниями, вырожденными по свободной энергии и следовательно, эквивалентных.
- Эти состояния макроскопически различны, флуктуации термодинамических величин не могут в термодинамическом пределе привести к переходу между ними.
- Степень нарушения симметрии определяется макроскопическим параметром порядка - новой термодинамической характеристикой
- Параметр порядка может принимать различные значения в разных частях системы - в разложении Ландау возникает не свободная энергия а ее плотность!

$$F = \int f(\eta, T) d^3x$$

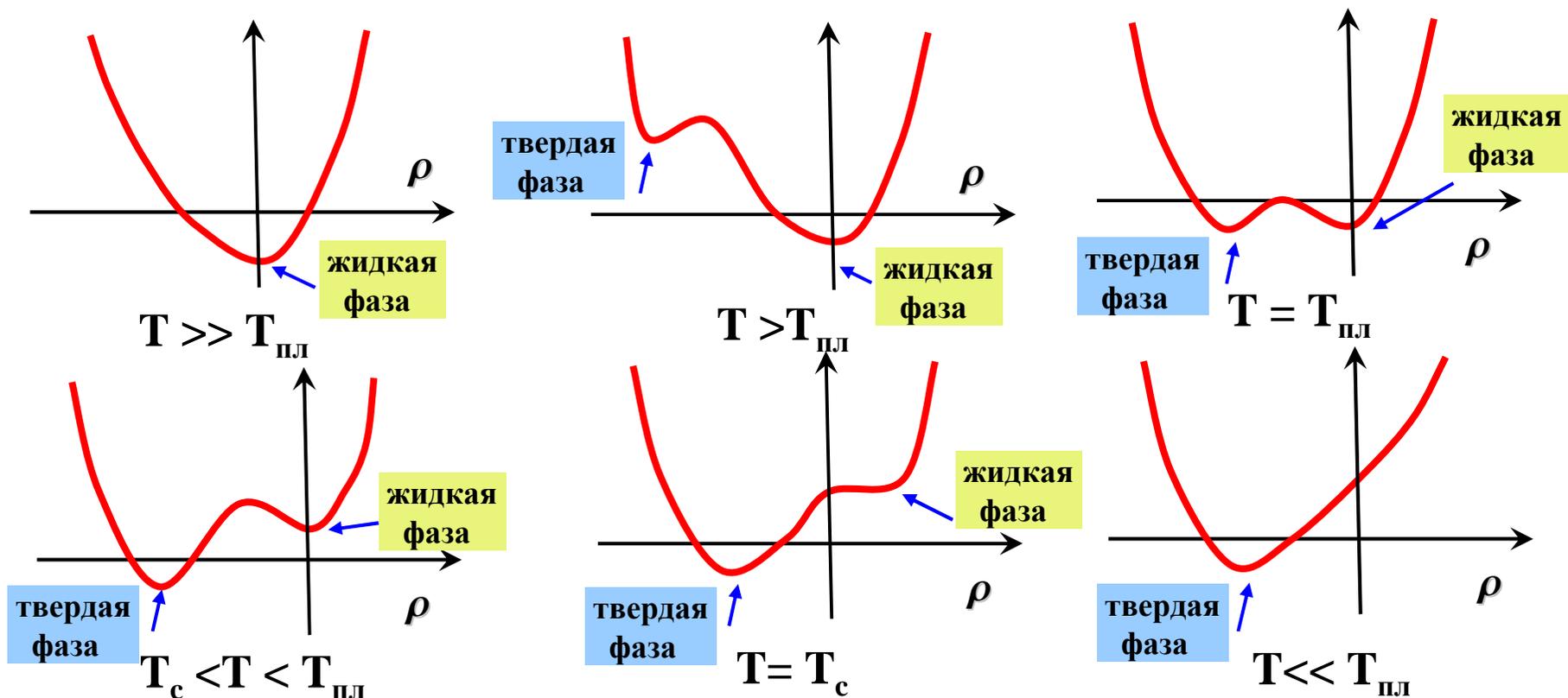
Фазовые переходы первого рода: теория Ландау

Заметим: переход из жидкой в твердую фазу также связан с нарушением симметрии

Рассмотрим распространение волн возмущений плотности $\rho e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ в упругой среде, параметром порядка является амплитуда этих волн:

$$f - f_0 = a(T - T_c)\rho^2 + c\rho^3 + b\rho^4$$

нет симметрии относительно изменения знака возмущения



Фазовые переходы: динамика параметра порядка

Рассмотрим эволюцию параметра порядка определяемую уравнением диссипативного типа

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\kappa \frac{\partial f}{\partial M}$$



кинетический коэффициент

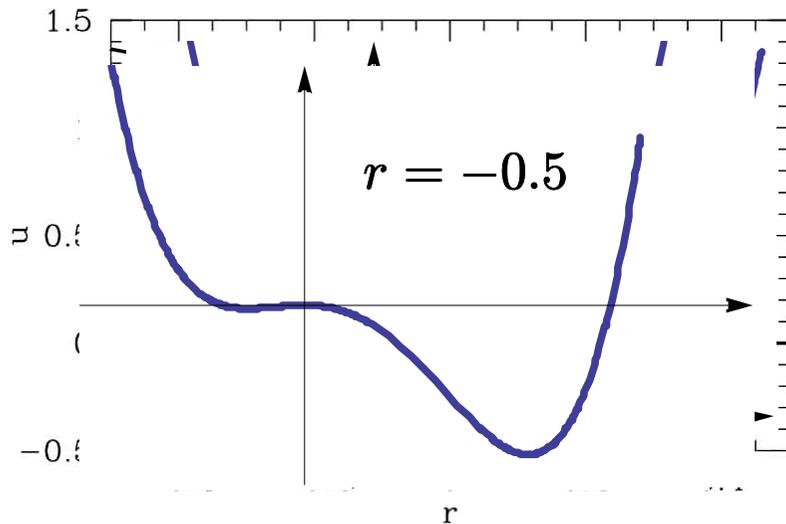
$$f(M) = f_0 + \frac{1}{2}aM^2 - \frac{1}{3}cM^3 + \frac{1}{4}bM^4$$

Параметризация:

$$M \equiv \frac{c}{b} \cdot u; \quad a \equiv \frac{c^2}{b} \cdot r; \quad t \equiv \frac{b}{\kappa c^2} \cdot s$$

$$\frac{\partial u}{\partial s} = -\frac{\partial V}{\partial u}; \quad V(u) = \frac{1}{2}ru^2 - \frac{1}{3}u^3 + \frac{1}{4}u^4 \quad \text{Точки поворота} \quad V'(u) = u(r - u + u^2) = 0$$

$$u_1 = 0, \quad u_{2,3} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - r}$$



$r > 1/4$ - единственная стационарная точка $u=0$

$r = 1/4$ бифуркация: 2 внешние точки $|u|=1/2$

стабильны а точка $u=0$ нестабильна. При этом

$V(1/2) = 1/192 > 0$ - система остается в точке

$u=0$ до тех пор, пока не выполнится условие

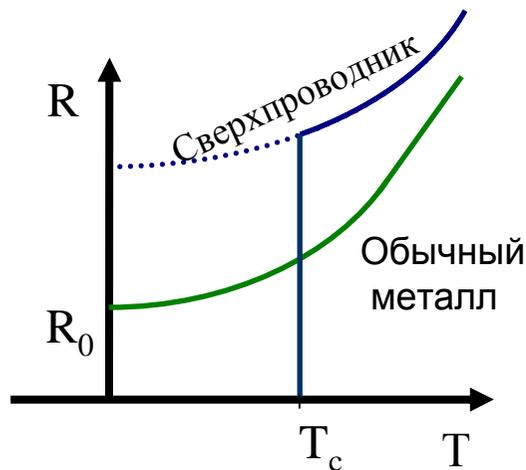
$$V(u) = 0, \quad V'(u) = 0 \rightarrow r = 2/9, \quad u = 2/3$$

Фазовый переход первого рода

При положительном значении $u(0)$ наблюдается гистерезис

Сверхпроводимость и сверхтекучесть

- 1908 Жидкая фаза ^4He Камерлинг-Оннес
- 1911 Сверхпроводимость Камерлинг-Оннес
- 1933 Выталкивание магнитного поля Мейсснер
- 1937 Сверхтекучесть ^4He Капица, Аллен и др
- 1935 Первая теория сверхпроводимости Ф.Лондон и Н.Лондон
- 1949 Теория Боголюбова
- 1953 Теория Гинзбурга-Ландау
- 1955 Вихри Абрикосова
- 1957 Проблема сверхпроводимости решена!! Бардин, Купер, Шриффер
- 1962 Эффект Джозефсона
- 1973 Открытие сверхтекучести ^3He Ошеров, Ли и др.
- 1986 Высокотемпературная сверхпроводимость Беднорц и Мюллер



Электрическое сопротивление металла $R(T)$:

Высокие температуры - взаимодействие с решеткой

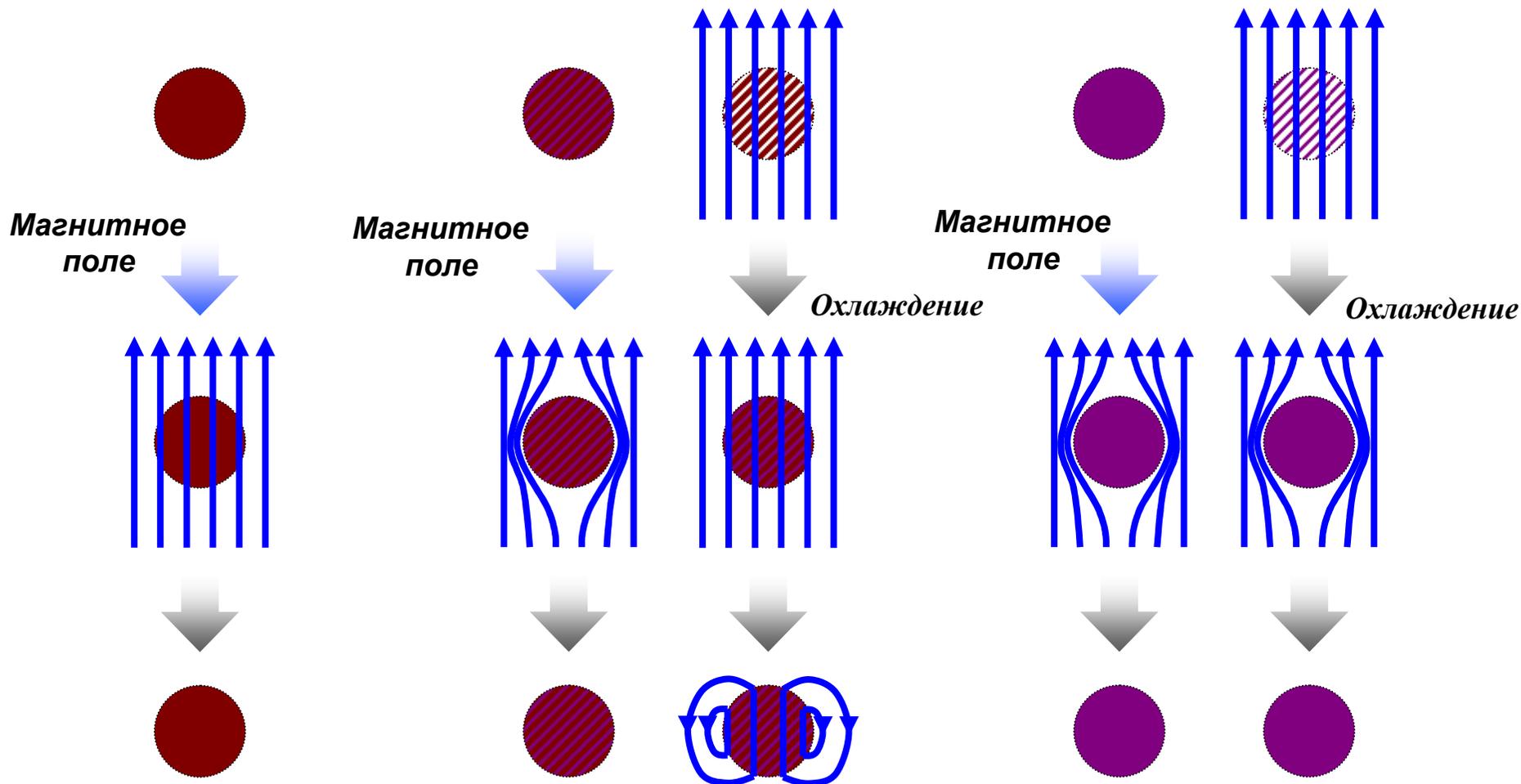
Низкие температуры - дефекты и неоднородности

(Сверх)проводники в магнитном поле

Обычный металл

Идеальный проводник

Сверхпроводник



Магнитное поле выталкивается из сверхпроводника первого рода

Сверхпроводимость: теория Лондонов

Свободное движение заряда во внешних полях: $m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} + \cancel{\frac{e}{c}[\vec{v} \times \vec{B}]}$

Супертток $\vec{J} = ne\vec{v}$; $\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{ne^2}{m}\vec{E}$ $\Rightarrow \vec{E} = \frac{d}{dt}(\lambda^2 \vec{J}); \quad \lambda^2 = \frac{m}{ne^2}$

Уравнения Максвелла: $[\vec{\nabla} \times \vec{E}] = -\frac{d\vec{B}}{dt}; \quad -\frac{d\vec{B}}{dt} = \frac{m}{ne^2} \left[\vec{\nabla} \times \frac{d\vec{J}}{dt} \right]$

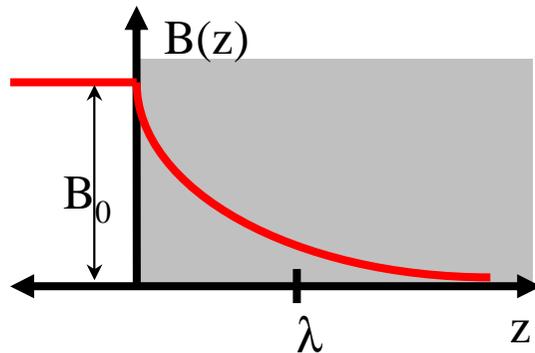
Следовательно $\frac{d}{dt} \left(\vec{\nabla} \times \vec{J} + \frac{ne^2}{m} \vec{B} \right) = 0;$ $[\vec{\nabla} \times \vec{J}] = -\frac{ne^2}{m} \vec{B}$

(т.к. внутри сверхпроводника $\mathbf{B}=0$)

Уравнения Максвелла:

$$[\vec{\nabla} \times \vec{B}] = \vec{J} \Rightarrow \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\nabla} \times \frac{d\vec{B}}{dt} \quad \left| \quad [\vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times \vec{B}]] = [\vec{\nabla} \times \vec{J}] = -\frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \right.$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \Rightarrow \vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}$$



$$B(z) = B_0 e^{-z/\lambda}$$

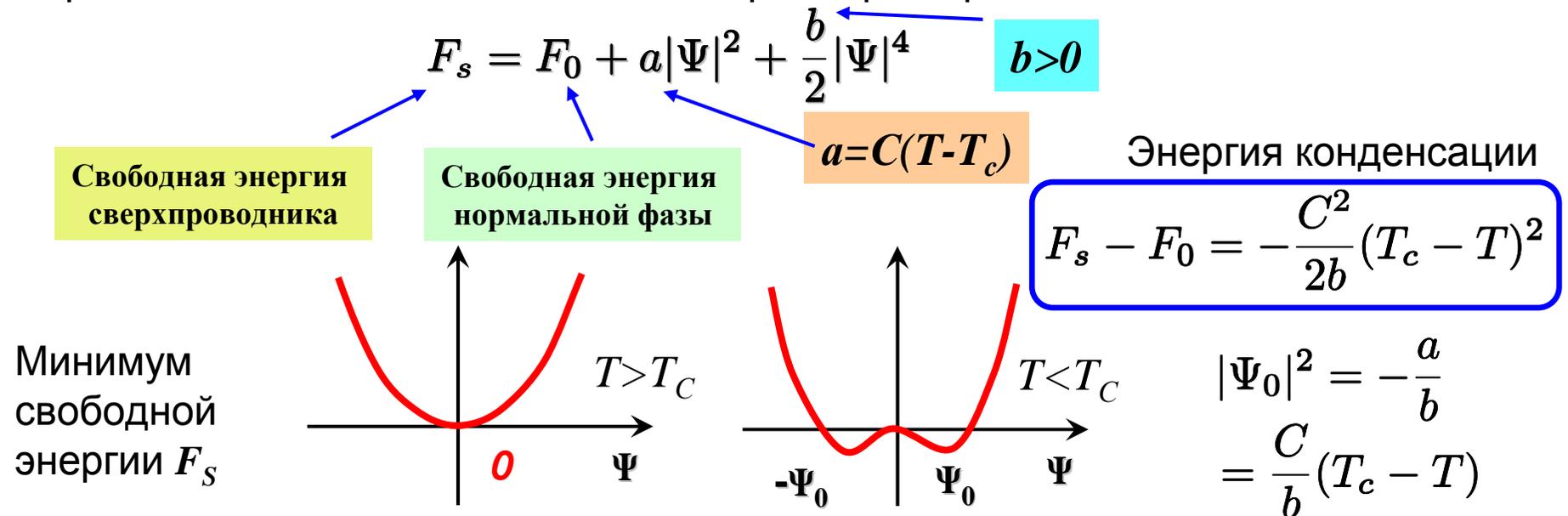
Уравнение Мейсснера

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \Rightarrow \vec{J} = -\frac{1}{\lambda^2} \vec{A}$$

Сверхпроводимость: теория Гинзбурга-Ландау

Основной объект: свободная энергия - аналитическая функция параметра порядка → применение общей теории Ландау фазовых переходов

- Параметр порядка - комплексная функция Ψ
- Симметрия параметра порядка - фазовые преобразования
 $\Psi \rightarrow \Psi e^{i\alpha}; \quad \Psi^* \rightarrow \Psi^* e^{-i\alpha}$
- Параметр порядка - малая величина в окрестности точки фазового перехода в сверхпроводящее состояние. Условие малости: $T_c - T \ll T_c$
- Свободная энергия сверхпроводника тогда может быть записана в виде разложения по четным степеням параметра порядка



Сверхпроводимость: теория Гинзбурга-Ландау

В точке фазового перехода $F_s - F_0 = -\frac{C^2}{2b}(T_c - T)^2$

$$S_s - S_0 = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{C^2 T_c}{b} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad \rightarrow \quad C_s - C_0 = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C^2 T_c}{b}$$

Скачок энтропии

Скачок теплоемкости

Включение магнитного поля $\mathbf{B} = [\nabla \times \mathbf{A}]$

$$F_s = F_0 + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{\hbar^2}{2m} \left| \left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{B^2}{2}$$

Уравнения Гинзбурга-Ландау

$$\delta F = 0 \quad \rightarrow$$

$$\begin{cases} \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi + a\Psi + b|\Psi|^2 \Psi = 0 \\ [\nabla \times \mathbf{B}] = \mathbf{J}; \quad \mathbf{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{2e^2}{mc} |\Psi|^2 \mathbf{A} \end{cases}$$

Супертток

$$\Psi \rightarrow \Phi = \Psi / \Psi_0$$

$$|\Psi_0|^2 = -\frac{a(T)}{b}$$

$$\frac{\hbar^2}{2ma(T)} \nabla^2 \Phi + \Phi - \Phi^3 = 0$$

Линеаризация: $\nabla^2 \Phi - 2\xi^2(T)\Phi = 0;$

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{2\sqrt{ma(T)}}$$

Длина когерентности

Вопрос: А где же уравнения Лондонов?

Сверхпроводники первого и второго рода

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{2e^2}{mc} |\Psi|^2 \mathbf{A}$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}$$

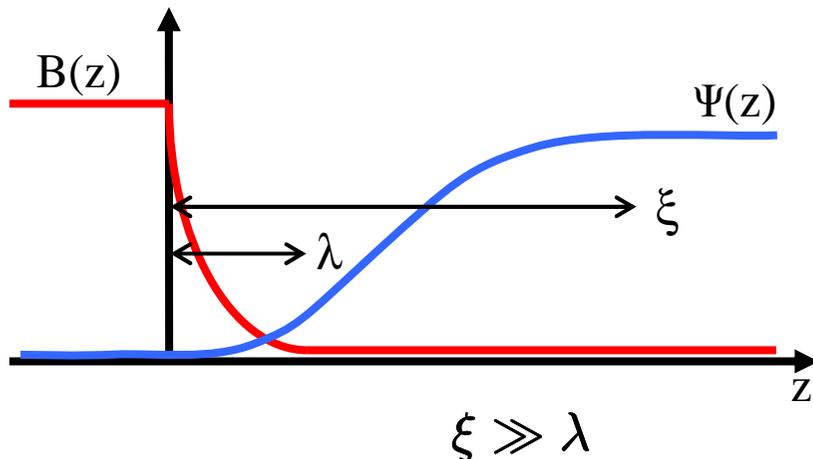
$$B(z) = B_0 e^{-z/\lambda}$$

$$\lambda^2 = \frac{mc^2 b}{2e^2 |a(T)|}$$

Уравнение Мейсснера

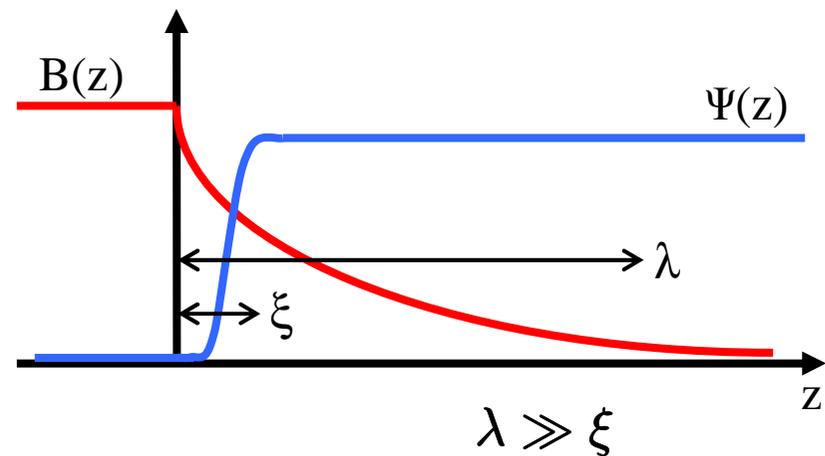
Глубина проникновения

Теория Гинзбурга-Ландау включает 2 параметра размерности длины!



$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} < 1$$

сверхпроводник
первого рода



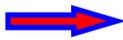
$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} > 1$$

сверхпроводник
второго рода

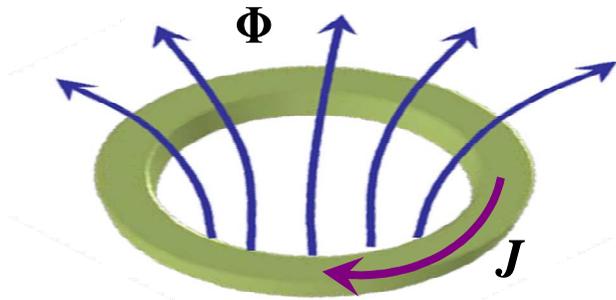
Квантование потока магнитного поля и вихри Абрикосова

Рассмотрим кольцевой суперток во внешнем магнитном поле

$$\Psi = \sqrt{\frac{\rho}{2}} e^{i\phi} \implies \mathbf{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{2e^2}{mc} |\Psi|^2 \mathbf{A} = \frac{e\hbar}{2m} \rho (\nabla \phi - \frac{2e}{\hbar c} \mathbf{A})$$

Вне контура $J=0$  $\mathbf{A} = \frac{\hbar c}{2e} \nabla \phi$ $\Phi = \oint \mathbf{A} \cdot dx = \frac{\hbar c}{2e} \oint \nabla \phi \cdot dx = \frac{\hbar c}{2e} \Delta \phi$

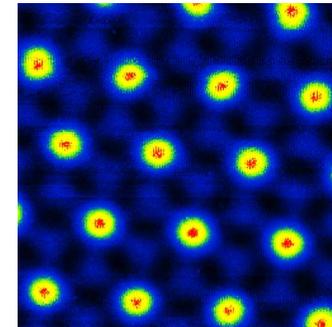
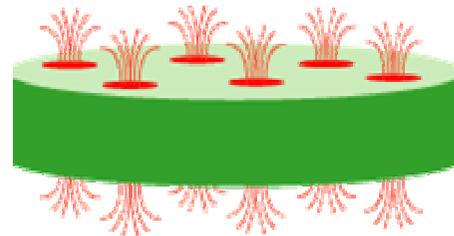
$$\Delta \phi = 2\pi n, \quad n = 0, 1, 2..$$



Поток магнитного поля через контур квантуется в единицах элементарного потока Φ_0

$$\Phi = n\phi_0; \quad \phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^2$$

В сверхпроводниках 2^{го} рода оказывается термодинамически выгодным проникновение вкраплений нормальной фазы в виде вихрей магнитного поля, поток которых квантуется в единицах ϕ_0 - вихри Абрикосова

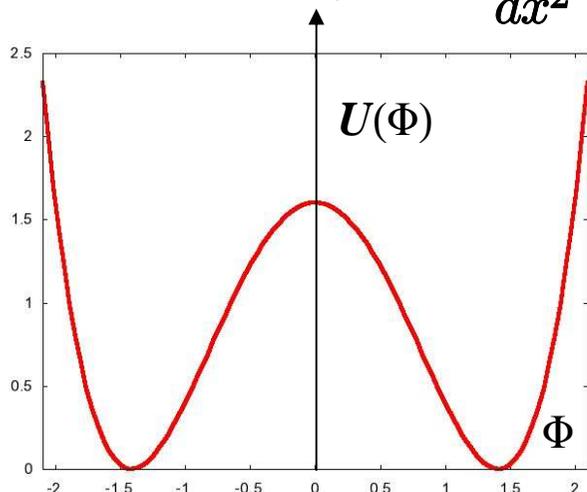


Теория Гинзбурга-Ландау: доменные стенки

Напомним: в теории Гинзбурга-Ландау мы пренебрегли нелинейностью в уравнении. Нелинейность существенна!

$$\frac{\hbar^2}{2ma(T)} \nabla^2 \Phi + \Phi - \Phi^3 = 0$$

$x \rightarrow x\sqrt{ma}/\hbar$ $\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{\partial U(\Phi)}{\partial \Phi}$; $U(\Phi) = -\frac{1}{2}(\Phi^2 - 1)^2$ Энергия системы



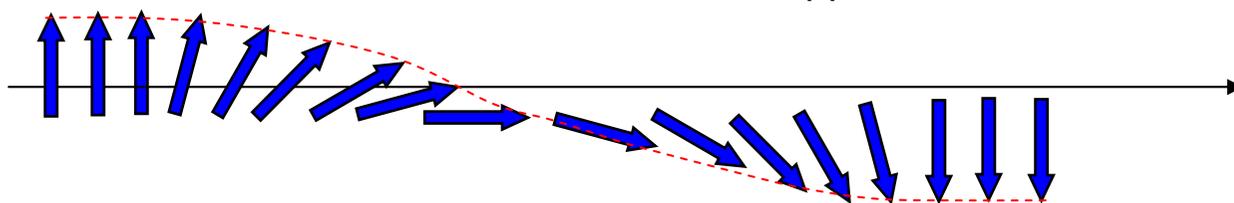
«2й закон Ньютона»

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + U(\Phi) = 0$$

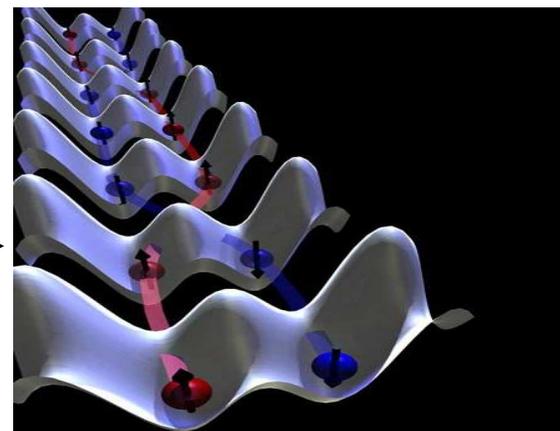
Доменная стенка

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = 1 - \Phi^2 \rightarrow \Phi(x) = \tanh(x)$$

В модели Изинга

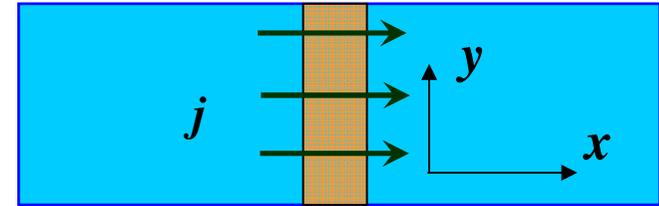


Динамическая переменная - угол Θ



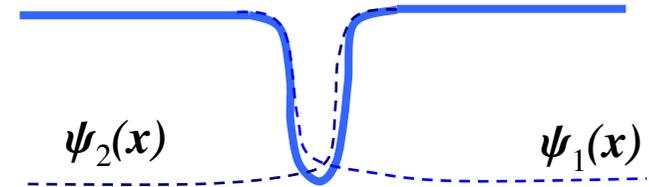
Эффект Джозефсона

Два сверхпроводника разделены слоем диэлектрика, на границе с которым суперток \mathbf{J} исчезает:



$$\Psi = \sqrt{\frac{\rho}{2}} e^{i\phi} \quad \mathbf{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{2e^2}{mc} |\Psi|^2 \mathbf{A}$$

$$\mathbf{J} = \frac{e\hbar}{2m} \rho (\nabla \phi - \frac{2e}{\hbar c} \mathbf{A}) \xrightarrow{?} \begin{cases} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{2e}{c} A_x) \Psi_1 = 0 \\ (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{2e}{c} A_x) \Psi_2 = 0 \end{cases}$$



$$\left\{ \begin{aligned} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{2e}{c} A_x) \Psi_1 &= f(\Psi_1, \Psi_2) = \frac{\Psi_2}{\lambda} + \frac{\Psi_1}{\lambda'} \\ (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{2e}{c} A_x) \Psi_2 &= f(\Psi_1, \Psi_2) = \frac{\Psi_1}{\lambda} + \frac{\Psi_2}{\lambda'} \end{aligned} \right.$$

Проницаемость барьера

$A_x=0$: Ток из первого сверхпроводника во второй:

$$j = -\frac{i\hbar e}{2m\lambda} (\Psi_1^* \Psi_2 - \Psi_1 \Psi_2^*)$$

Одинаковые сверхпроводники отличаются только фазой:

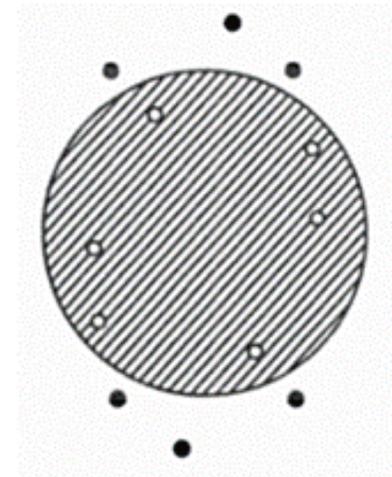
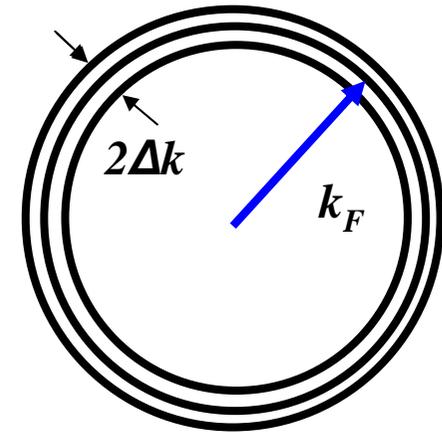
$$j = \frac{\hbar e}{4m\lambda} \rho (e^{\phi_2 - \phi_1} - e^{-(\phi_2 - \phi_1)}) = j_c \sin(\phi_2 - \phi_1); \quad j_c = \frac{\hbar e}{2m\lambda} \rho$$

В присутствии внешнего поля:
$$j = j_c \sin \left(\phi_2 - \phi_1 + \frac{2e}{\hbar c} \int_1^2 A_x dx \right)$$

Куперовские пары

Замечание: Теория Гинзбурга-Ландау является феноменологической моделью
Какой смысл имеет параметр порядка Ψ ?

- При наличии слабого притяжения между электронами поверхность Ферми становится нестабильной относительно образования электронных пар
- Два электрона могут иметь энергию связанного состояния меньше $2E_F$
- Работает электрон-фононный механизм спаривания
- Куперовские пары имеют целый спин - это бозоны!
- Бозе-эйнштейновский конденсат куперовских пар образует суперток J
- Параметр порядка соответствует куперовской паре, заряд комплексного поля Ψ равен $2e$ и масса его кванта $m=2m_e$



Теория Бардина-Купера-Шриффера