

Fizyka Statystyczna A 2025

1	Opis termodynamiczny	2
1.1	Zasady termodynamiki	4
1.2	Entropia jako funkcja wklęsła	5
2	Potencjały termodynamiczne	7
2.1	Gaz doskonały	11
2.2	Gaz van der Waalsa	11
3	Prawdopodobieństwo	14
4	Mechanika klasyczna	16
4.1	Przestrzeń fazowa	16
5	Entropia statystyczna i zasada maksimum	17
5.1	Rozkłady/zespoły	18
5.2	Opis kwantowy	21
6	Bozony i fermiony	23
6.1	Gaz fotonów – promieniowanie	23
6.2	Kwantowe gazy doskonałe	28
6.3	Gazy kwantowe w niskich temperaturach	30
6.4	Gaz fermionów	34
7	Mieszaniny	36
7.1	Reakcje chemiczne	38
8	Drgania kryształów – teoria Debye’a	39
8.1	Kryształy – twierdzenie Blocha	44

Termodynamika

1 Opis termodynamiczny

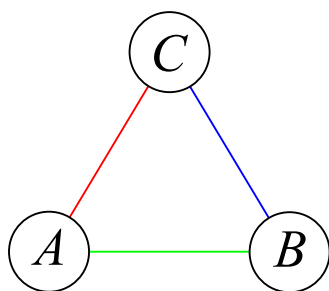
Układ – w termodynamice pojęcie podstawowe makroskopowy zbiór cząsteczek, opisany pewną liczbą parametrów (liczb rzeczywistych). Wyróżniamy parametry *ekstensywne*. Parametrami tymi może być np. U – energia (wewnętrzna), V – objętość, N – liczba moli, N_a (wiele składników, indeksowanych $a = 1, 2, \dots$), q – ładunek, $\mathcal{M}$ – magnetyzacja. Układ może być zbiorem *podukładów* i każdy podukład jest także odpowiednio opisanym układem (analogicznie do podzbiorów w matematyce). Wartość parametru ekstensywnego dla całego układu jest sumą ich wartości dla podukładów, np.

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_n$$

dla podukładów $1, 2, \dots, n$. Szczególnym układem jest *jednorodny*. Taki układ można podzielić na dowolną liczbę dowolnie małych (tj. np. U_i/U jest dowolnie ograniczone) podukładów a parametry ekstensywne rozkładają się proporcjonalnie, tj.

$$U_i/V_i = U/V \text{ dla } i = 1, 2, \dots, n$$

Przeważnie rozpatrujemy układ jako skończony zbiór podukładów jednorodnych (wyjątki: w polu grawitacyjnym, elektrycznym itp.). Oprócz ekstensywnych są też parametry *intensywne*, definiowane w układzie jednorodnym, takie same dla każdego podukładu. Są to m.in. ilorazy U/V , U/N , ale także ciśnienie p i temperatura T . Całego układu nie da się opisać wspólnym parametrem intensywnym, jeśli jest różny w różnych podukładach jednorodnych. Nie wszystkie parametry muszą być niezależne. Układ i podukłady mogą zmieniać się w czasie, np. $U(t)$, poprzez *procesy termodynamiczne*. Czas w termodynamice jest umowny, zadaje pewien porządek, najprościej tradycyjnie oznaczać go liczbą rzeczywistą ale też można liczbami całkowitymi albo symbolicznie, jako np. początek i koniec. Stan układu i podukładów (w danej chwili czasu) jest opisany przez pierwotnie komplet wartości niezależnych parametrów ekstensywnych, ale potem można zmieniać zbiór parametrów. Funkcja stanu – funkcja kompletu parametrów układu w danej chwili czasu. Wyróżniamy parametry ekstensywne *zachowane* – stałe globalne: U , V , N , N_a (jeśli nie ma zmian chemicznych), q . Uwaga 1: energia wewnętrzna jest zachowana razem z mechaniczną tj. $U + E = \text{const}$. Energia mechaniczna dotyczy zwykle dużych, makroskopowych ciał jako specjalnych układów opisanych masą M i prędkością v jako $Mv^2/2$ lub $Mc^2/\sqrt{1-v^2/c^2}$ w teorii względności. Uwaga 2: $\mathcal{M}$ jest zachowana tylko w przybliżeniu, niezachowanie jest



Rysunek 1.1: Układ z trzech podukładów A , B , C połączonych ściankami, każda może dopuszczać zmiany innej grupy parametrów zachowanych. W praktyce blokada np. wymiany energii między A i B nie zadziała, jeśli mogą ją wymieniać A i C oraz B i C .

istotne w diamagnetyzmie. Podukłady są rozdzielone wzajemnie ściankami (Rys. 1.1), które dopuszczają zmianę parametrów zachowanych pomiędzy parą układów (suma nie zmienia się):

zmiana?	TAK	NIE
energii	diatermiczna	adiabatyczna
objętości	ruchoma	nieruchoma
moli	przepuszczalna	nieprzepuszczalna

Brak możliwości jakichkolwiek zmian: ścianka izolująca. Ścianki można zmieniać w czasie, ale skokowo (tak/nie). Układ jednorodny przy podziale ma ścianki, które wszystko przepuszczają.

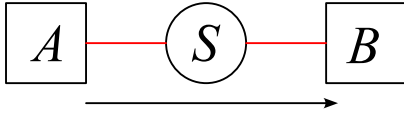
Układ

- izolowany – zmiany wszystkich zachowanych parametrów niemożliwe,
- zamknięty – zmiany liczby moli niemożliwe.
- skończony – o skończonych parametrach ekstensywnych
- nieskończony rezerwuar – jednorodny w granicy nieskończonej, tj. np. $U \rightarrow \infty$ ale U/N i V/N są ustalone. Opisujemy go tylko parametrami intensywnymi.

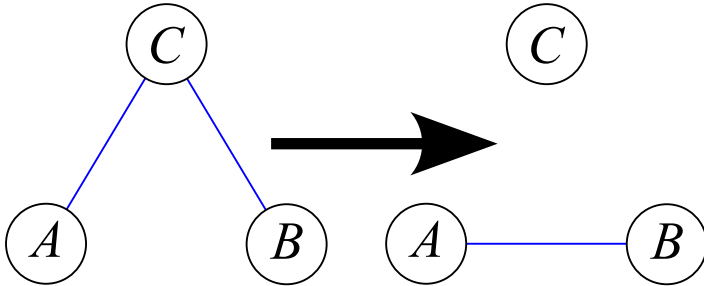
Stan

- stacjonarny – nie zmienia się w czasie
- równowagowy – stacjonarny bez przepływów

Dla układów izolowanych skończony stacjonarny = równowagowy. Przepływ stacjonarny bez równowagi może być realizowany przez umieszczenie układu w kontakcie w dwoma różnymi rezerwuarami (Rys. 1.2). Jeśli zastąpimy rezerwuary skończonymi podukładami, to stan stacjonarny musi jednocześnie być równowagowy. Zasadniczo cały układ jako zbiór podukładów skończonych jest izolowany, bo nie ma jak zmienić swoich parametrów zachowanych.



Rysunek 1.2: Środkowy podukład S jest połączony z dwoma rezerwuarami A i B . Stan stacjonarny nie musi być równowagowy, z powodu nieskończoności rezerwuarów.



Rysunek 1.3: Zerowa zasada termodynamiki. Jeśli AC i BC mogą wymieniać jakiś parametr zachowany i jest równowaga to będzie nadal, jak zmienimy ścianki, aby AB mogły go wymieniać bezpośrednio. Brak ścianek oznacza izolujące.

Proces kwazistatyczny (pseudostatyczny) – ciąg stanów równowagowych (przykład: balon z małą dziurką przez którą ucieka powietrze, w praktyce procesy dostatecznie powolne), kwazistatyczny odwracalny w czasie – jeśli może przebiegać odwrotnie w czasie.

1.1 Zasady termodynamiki

Zerowa

Jeśli układ ABC jest w równowadze dla AB i BC połączonych taką samą ścianką, to ABC będzie także w równowadze jeśli połączymy AC tą samą ścianką (Rys. 1.3).

Pierwsza

Energia jest parametrem zachowanym, tj. $U + E = \text{const}$ w całym (izolowanym) układzie (poza przypadkiem rezerwuarów). Zmiana energii mechanicznej $\Delta E = -W$, gdzie W – praca mechaniczna (za pomocą sił) nad układem $Q = \Delta U - W$ lub $dQ = dU - dW$, gdzie Q – ciepło dostarczone do układu, W praca nad układem. Ciepło jest niemechaniczną formą energii przekazywaną do podukładu, a więc suma jest zerowa,

$$Q_A + Q_B + Q_C = 0$$

Druga (2ZT)

Istnieje ekstensywna różniczkowalna funkcja stanu (parametrów zachowanych), *entropia* $S(U, V, N, \dots)$, addytywna ($S = S_A + S_B$ dla podukładów AB), która nie maleje w układach izolowanych, pozostaje stała w procesach odwracalnych w czasie (nadal układ izolowany) i dąży do maksimum, poprzez zmiany parametrów zachowanych dozwolone przez ścianki. Maksimum osiąga w równowadze. Uwaga historyczna: nazwę entropia wymyślił Clausius w 1865 roku, na bazie greckiego słowa *trope* (zmiana) i podobieństwa słownego do energii, używając litery S prawdopodobnie na cześć imienia twórcy nowożytnej termodynamiki, Sadi Carnot. Równowaga termiczna oznacza, że $\partial S / \partial U$ jest identyczne w podukładach. Dowód z ekstremum związanego. Jeśli $U = U_A + U_B$, to maksymalne $S = S_A(U_A) + S_B(U_B)$ oznacza

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

Stąd definicja temperatury bezwzględnej T : $1/T = \partial S / \partial U$ (przy ustalonych pozostałych parametrach ekstensywnych zachowanych). Stąd $dQ = TdS$ w procesach kwazistatycznych. Warunek równowagi pomiędzy podukładami z 2. zasady to równość $(\partial S / \partial X_i)$ dla parametru ekstensywnego zachowanego X_i , którego wymiana jest możliwa.

Z tak sformułowanej drugiej zasady można wyprowadzić zerową (lub uznać, że jest zawarta w tym sformułowaniu). Jeśli ABC ma maksymalną entropię to zmiana ścianek tego nie zmieni, skoro parametr można było już wcześniej wymienić pośrednio przez C .

Trzecia

$S \geq 0$ i $S(T = 0) = 0$ oprócz przypadków zamrożonego nieporządku.

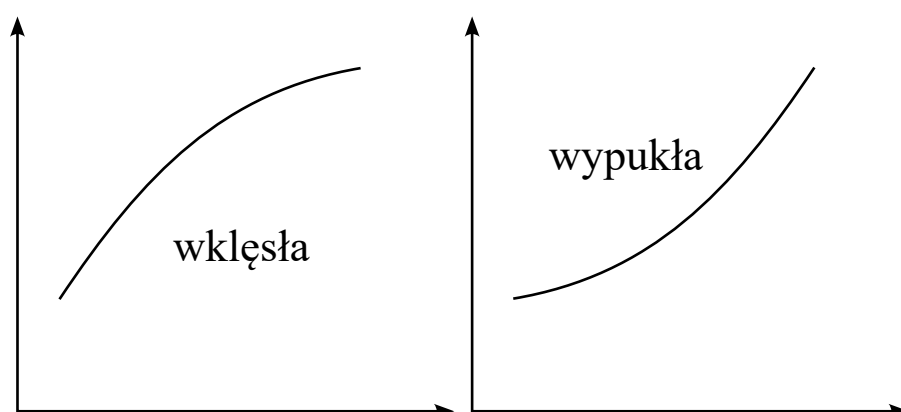
Dodatkowe

$T \geq 0$. Związane to jest z tym że energia jest ograniczona od dołu, a nie od góry. Jeśli energia jest ograniczona od góry, możliwe są ujemne temperatury.

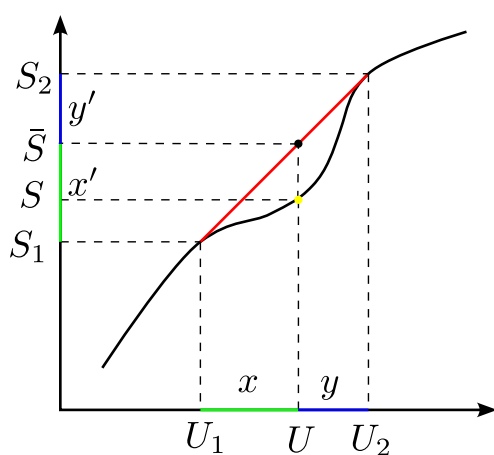
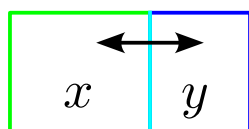
1.2 Entropia jako funkcja wklęsła

Okazuje się, że druga zasada termodynamiki implikuje wklęsłość $S(U, V, N)$ dla układów jednorodnych. Przypomnienie, funkcja wklęsła wybrzusza się do góry, tj. dla $y(x)$ mamy $y''(x) < 0$, w przeciwieństwie do funkcji wypukłej, która wybrzusza się do dołu, tj. $y''(x) > 0$, Rys. 1.4. Dla funkcji wielu zmiennych macierz 2. pochodnych jest odpowiednio ujemnie lub dodatnio określona.

Przypuśćmy, że S nie zawsze jest wklęsła, Rys. 1.5. Wtedy możemy znaleźć styczną do $S(U)$ powyżej wykresu (dla uproszczenia V i N są ustalone), łączącą punkty (U_1, S_1) i (U_2, S_2) ,



Rysunek 1.4: Funkcja wklęsła i wypukła

Rysunek 1.5: Entropia jako funkcja energii. Kiedy nie jest wklęsła, układ jednorodny podzieli się na fazy 2 i 1 w proporcji $x : y$, ponieważ wtedy $\bar{S} > S$.

Rysunek 1.6: Podział układu na podukłady w sytuacji na Rys. 1.5. Wymiana energii zwiększa entropię

między którymi na wykresie jest punkt (U, S) . Niech $x = U - U_1$, $y = U_2 - U$. Możemy zapisać

$$U = U_2 \frac{x}{x+y} + U_1 \frac{y}{x+y}$$

Podzielmy układ na podukłady x i y w proporcji $x : y$, Rys. 1.6. Wtedy

$$U_x = U \frac{x}{x+y}, \quad U_y = U \frac{y}{x+y}$$

Układy mogą wymieniać energię. Pokażemy, że istnieje taki podział energii, który zwiększy entropię. Mianowicie

$$\bar{U}_x = U_2 \frac{x}{x+y}, \quad \bar{U}_y = U_1 \frac{y}{x+y}$$

Wtedy entropie podukładów są równe

$$\bar{S}_x = \frac{x}{x+y} S_2, \quad \bar{S}_y = \frac{y}{x+y} S_1$$

co wynika z ekstentywności układu, a w związku z tym proporcjonalnego przeskalowania względem rozmiaru całego układu. Całkowita entropia to z addytywności

$$\bar{S} = \bar{S}_x + \bar{S}_y = \frac{x'}{x'+y'} S_2 + \frac{y'}{x'+y'} S_1$$

gdzie x' i y' są rzutami odcinków na prostej 1–2 nie na U , jak x i y , ale na S (Rys. 1.5). Wtedy jest zachowana proporcjonalność $x : y = x' : y'$. Zatem punkt $(U, \bar{S})$ znajduje się na tej prostej, powyżej (U, S) , a więc $\bar{S} > S$.

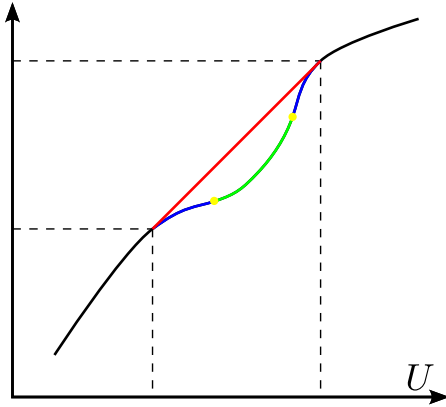
Takie zachowanie układu wynikające z 2ZT powoduje przemiany fazowe (1. rodzaju, bo układ dzieli się na podukłady różniące się U/V i/lub N/V). Układowi opłaca się podzielić na różne fazy, zamiast trwać w jednorodności. W szczególnych warunkach fizycznych może nie dojść do przemiany fazowej i układ pozostanie w fazie metatrwałej, Rys. 1.7. Fazami metatrwałymi jest np. woda przegrzana powyżej 100°C (przy normalnym ciśnieniu) lub para przechłodzona poniżej 100°C . Wymaga to dużej czystości i jednorodności fazy, bo przemianę inicjują nierówności naczynia, mikroskopijne niejednorodności, a nawet wysokoenergetyczne cząstki (komory pęcherzykowe). Takie fazy łatwiej uzyskać np. przy przechładzaniu roztworu cukru, kiedy się nie wytrąca.

Pokazaliśmy, że $S(U, V, N)$ jest funkcją wklęsłą U , analogicznie będzie od V, N , a wtedy funkcja odwrotna $U(S, V, N)$ będzie wypukła o ile $T > 0$.

2 Potencjały termodynamiczne

Różniczka energii $U(S, V, N)$ definiuje najważniejsze parametry intensywne

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN \equiv T ds - p dV + \mu dN$$



Rysunek 1.7: Stany metatrwałe pojawiają się poniżej odcinka równowagi fazowej (czerwony) jako lokalnie wklęsłe fragmenty wykresu (niebieskie). Jednak poza punktami przegięcia (żółte), wykres jest wypukły (zielony) i układ nie będzie w ogóle takich stanów osiągał.

gdzie mamy temperaturę

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

ciśnienie

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$$

i potencjał chemiczny

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Na mocy ekstensywności

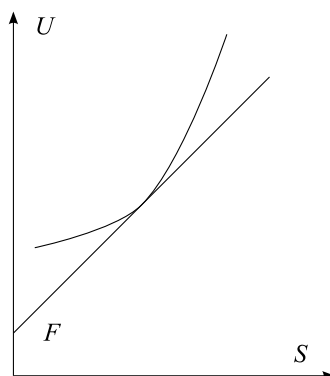
$$\lambda U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

a różniczkując po λ i wstawiając $\lambda = 1$ otrzymamy

$$U = TS - pV + \mu N$$

Zapis różniczkowy $()_x$ oznacza ustalone x . Uwaga: Dla większej liczby parametrów ekstensywnych, wszystkie muszą być powyżej uwzględnione np. dla substancji wielkoskładnikowej ($\mu_a = \partial U / \partial N_a$)

Okazuje się że wygodnie w termodynamice posługiwać się innymi funkcjami, potencjałami termodynamicznymi, które otrzymuje się poprzez transformację Legendre'a. Transformacja Legendre'a polega na zastąpieniu zmiennej (tu ekstensywnej) przez pochodną funkcji po niej (intensywną) i odjęciu ich iloczynu. Jest ona jednoznaczna dla funkcji wklęsłych lub wypukłych), patrz Rys. 1.8.



Rysunek 1.8: Transformacja Legendre'a od funkcji $U(S)$ do $F(T)$. Tu T jest nachyleniem stycznej $T = \partial U / \partial S$, a wartość F punktem przecięcia stycznej z osią U .

- energia swobodna Helmholtza

$$F(T, V, N) = U - TS$$

(transformacja $U(S)$) wtedy $-S = \partial F / \partial T$ a dokładniej

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- entalpia

$$H(S, p, N) = U + pV$$

(transformacja $S(V)$) wtedy $V = \partial H / \partial p$ oraz

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

- energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna)

$$G(T, p, N) = U - TS + pV$$

(transformacja $U(S, V)$) wtedy

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

a także $G = \mu N$.

- wielki potencjał termodynamiczny

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

(transformacja $U(S, N)$) wtedy

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

oraz $\Omega = pV$

$$\begin{array}{ccc}
 U & \xrightarrow{\quad} & F \\
 \downarrow p & T & \downarrow p \\
 H & \xrightarrow{\quad} & G
 \end{array}$$

Rysunek 1.9: Transformacja Legendre'a od U do G prowadzi albo przez F (najpierw $S \rightarrow T$ potem $V \rightarrow p$) albo przez H (najpierw $V \rightarrow p$ potem $S \rightarrow T$)

Potencjały U , F , H , G można traktować jako wybieranie niezależnie transformacji $S \rightarrow T$ i $V \rightarrow p$ patrz także Rys. 1.9.

Można (i jest to bardziej naturalne z 2ZT) różniczkować i transformować $S(U, V, N)$,

$$dS = (1/T)dU + (p/T)dV - (\mu/T)dN$$

a potencjały są podobne,

- $S - U/T = -F/T$ jako funkcja $1/T$, V , N czyli

$$d(-F/T) = -Ud(1/T) + (p/T)dV - (\mu/T)dN$$

- $S - U/T - Vp/T = -G/T$ jako funkcja $1/T$, p/T , N czyli

$$d(-G/T) = -Ud(1/T) - Vd(p/T) - (\mu/T)dN$$

- $S - U/T + N\mu/T = -\Omega/T$ jako funkcja $1/T$, V , μ/T czyli

$$d(-\Omega/T) = -Ud(1/T) + (p/T)dV + Nd(\mu/T)$$

Spełniona jest także relacja

$$S = U/T + Vp/T - \mu N/T$$

Transformacja Legendre'a wraca do pierwotnego równania po kolejnym zastosowaniu. np. $U = F + ST$, $S = -\partial F/\partial T$. Dlatego potencjały termodynamiczne jako transformacje Legendre'a są związkami podstawowymi.

Inne definicje

Ciepło właściwe $C_x = (\partial Q/\partial T)_x = T(\partial S/\partial T)_x$ (molowe $c = C/N$), w tym $C_v = T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ i $C_p = T(\partial S/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p$, ścisłość $\kappa_x = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_x$, rozszerzalność $\alpha_x = V^{-1}(\partial V/\partial T)_x$ ($x = T$ izotermiczna, $x = S$ adiabatyczna)

2.1 Gaz doskonały

Równanie stanu $pV = NRT$ jeśli N jest liczbą moli [Uwaga: stała gazowa $R = kN_A$ jest obecnie ustalona przez liczbę Avogadro $N_A \simeq 6,02214075 \times 10^{23}/\text{mol}$ i stałą Boltzmanna $k \simeq 1,380649 \times 10^{-23}\text{kgm}^2/\text{Ks}^2$]. Wynika z niego, że $S = RN \ln(V/N) + Nf(u)$ dla $u = U/N$, a f jest pewną funkcją. Jeśli przyjmiemy ustalone ciepło właściwe, $c_V = xR$, $x = 3/2$ dla gazu 1-atomowego, $x = 5/2$ dla 2-atomowego, czyli $U = c_V NT + AN$, to $f = c_V \ln(u - A) + B$, gdzie A, B pewne stałe. Gaz doskonały ma klasyczny model statystyczny – cząstki nieoddziałujące. Zauważmy, że entropia jest ujemna przy $T \rightarrow 0$ lub $V \rightarrow 0$, i wtedy model klasyczny załamuje się (bo z 3. zasady $S \geq 0$)

Uwaga: kwantowy jednoatomowy gaz doskonały ma nieco inne równanie stanu $3pV = 2U$, zgodne z klasycznym, ale pełny opis także wymaga dodatkowej (innej) zależności.

2.2 Gaz van der Waalsa

Równanie stanu

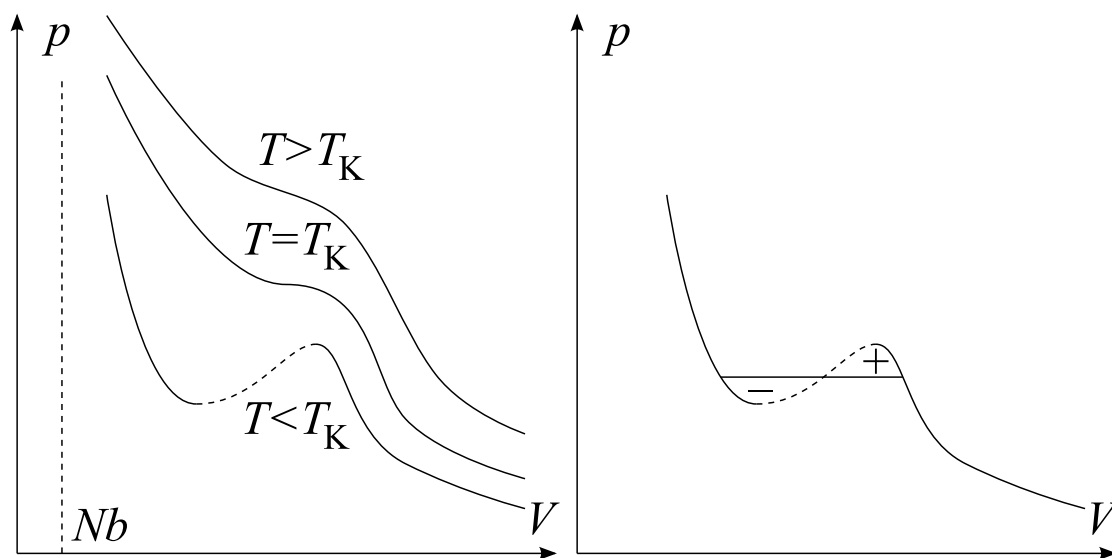
$$(p + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT, \quad p = RT/(v - b) - a/v^2$$

dla $v = V/N$, co daje także $U = Nf(T) - aN^2/V$ i można przyjąć stałe ciepło właściwe $c_V = f'(T)$. Gaz Van der Waalsa ma tylko przybliżone modele statystyczne. Entropia w tym przypadku $S = Nc_V \ln T + RN \ln(V/N) + NB$, gdzie B jest nieznaną stałą. Do uzyskania pełnej informacji musimy wyznaczyć $T(U, V, N) = (U + aN^2/V - AN)/Nc_V$, gdzie A jest także nieznaną stałą (często przyjmuje się $A = 0$).

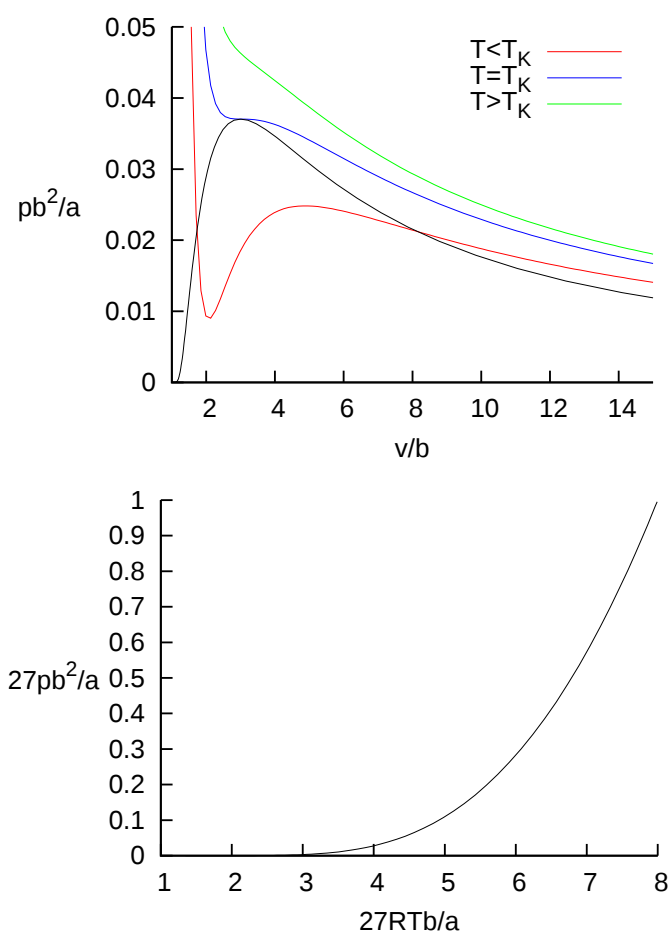
Model gazu van der Waalsa pozwala na opis przemiany fazowej 1. rodzaju i punktu krytycznego. Dla wysokich temperatur κ_T jest dodatnie, ale w niskich, w pewnym zakresie objętości, jest ujemne co łamie zasadę wklęsłości S i wymusza podział na 2 fazy. Dzieje się tak poniżej temperatury krytycznej T_K określonej równaniami $(\partial p/\partial v)_T = (\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ co daje punkt krytyczny (T_K, p_K, v_K) określony $RT_K = 8a/27b$, $p_K = a/27b^2$, $v_K = 3b$. Na Rys. 1.10 zaznaczone są izotermy – zależności $p(V/N, T = \text{const})$ gazu van der Waalsa dla temperatur większych, równych i mniejszych od T_K (minimalna objętość to Nb). Poniżej T_K fragment rosnący daje ujemne κ_T , czyli jest niemożliwy z warunków stabilności. Obie fazy mogą istnieć jednocześnie (współistnieć) w temperaturze zależnej od ciśnienia. Z kolei krzywą współistnienia określa zasada równych pól tj. pozioma linia dzieli izotermę tak, aby pola między nią i izotermą były równe (oznaczone + i -). Jest to tzw. konstrukcja Maxwella, wynikająca z równości ciśnień i potencjałów chemicznych. Dla stałej temperatury $\mu = \int v dp = pv - \int p dv$ czyli dla faz 1 i 2

$$p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Jak widać w wykresu, Rys. 1.10 obie fazy mogą być przedłużone do stanów metatrwałych, ale tylko do końca obszaru stabilności Krzywą współistnienia faz można wyznaczyć parametrycznie, Rys. 1.11, patrz John Lekner, *Parametric solution of the van der Waals liquid-vapor coexistence curve*, Am. J. Phys. 50, 161 (1982) <http://dx.doi.org/10.1119/1.12877>



Rysunek 1.10: Izotermy dla gazu van der Waalsa i konstrukcja Maxwella równych pól wyznaczająca równowagę fazową. Linia kropkowana jest nieosiągalna jako wklęsła, ale można ją wykorzystać do obliczeń pamiętając, że tak naprawdę mamy całą zależność $S(U, V, N)$ w tym potencjał chemiczny.



Rysunek 1.11: Dokładne wykresy przemiany fazowej dla gazu van der Waalsa (kolor, czarna linia przemiany)

Fizyka statystyczna

3 Prawdopodobieństwo

Prawdopodobieństwo jest funkcją $0 \leq p(A) \leq 1$ dla podzbiorów A (zdarzeń) pewnej przestrzeni X , przy czym $p(X) = 1$, $p(\emptyset) = 0$, a dla zbiorów $A \cap B = \emptyset$ (rozłącznych) $p(A \cup B) = p(A) + p(B)$ (także dla przeliczalnej rodziny zbiorów). Jeśli $p(A \cap B) = p(A)p(B)$ to A i B są niezależne. Zmienne losowe: podziały na rodziny rozłącznych podzbiorów $A_x \cap A_y = \emptyset$ jeśli $x \neq y$. Można wtedy równoważnie zamienić $x \equiv A_x$ i pisać $p(x)$ – rozkład prawdopodobieństwa. Dla ciągłych rozkładów stosujemy gęstość $\rho(x)$ lub jej dystrybuantę

$$P(x) = p(\leq x) = \int_{-\infty}^x \rho(y) dy$$

gdzie $P(x)$ jest skumulowanym prawdopodobieństwem zdarzeń o wartości zmiennej losowej mniejszej lub równej od zadanej x , niemalejącą i prawostronnie ciągłą – granica funkcji dąży do wartości od prawej do lewej [Uwaga: można zastąpić nierówność silną $< x$ i ciągłość na lewostronną]

W praktyce prawdopodobieństwo ma sens dla wielokrotnie powtarzanej takiej samej czynności, gdzie wynik jest zmienia się losowo. Trzeba zagwarantować że warunki pozostają takie same i poprzednie czynności i wyniki nie mają wpływu na następną (w rzeczywistości bywa z tym problem, choć rzadko). Średnia

$$\bar{x} = Ex = \langle x \rangle = \sum_x xp(x) = \int x\rho(x)dx$$

(zapis Ex zamiast $\langle x \rangle$ stosują matematycy a $\bar{x}$ statystycy) a także wariancja

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Zmiennych losowych może być więcej np. x_1, x_2 i wszystkie funkcje mają odpowiednio więcej argumentów, np. $\rho(x_1, x_2)$ oraz

$$P(x_1, x_2) = p(< x_1, < x_2) = \int_{-\infty}^{x_1} dy_1 \int_{-\infty}^{x_2} dy_2 \rho(y_1, y_2)$$

Suma $x = x_1 + x_2$ daje spłot

$$\rho(x) = \int dy \rho(y, x - y)$$

Dla rozkładów niezależnych $\rho(x_1, x_2) = \rho_1(x_1)\rho_2(x_2)$ a spłot oznaczamy $\rho = \rho_1 * \rho_2$. Rozkłady brzegowe (marginalne) ignorują jedną (lub więcej) zmiennych,

$$\rho_1(x_1) = \rho(x_1, *) = \int \rho(x_1, x_2) dx_2$$

Funkcja charakterystyczna

$$\chi(\lambda) = \int e^{i\lambda x} \rho(x) dx$$

ma własność $\chi(0) = 1$, daje średnią

$$\left. \frac{d\chi}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} = i\langle x \rangle$$

i jej kwadrat

$$\left. \frac{d^2\chi}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} = -\langle x^2 \rangle$$

Można równoważnie stosować logarytm $\ln \chi(0) = 0$

$$\left. \frac{d \ln \chi}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} = i\langle x \rangle$$

$$\left. \frac{d^2 \ln \chi}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} = -\sigma^2$$

Funkcja charakterystyczna zamienia spłot na iloczyn, tj. dla $\rho = \rho_1 * \rho_2$ mamy $\chi(\lambda) = \chi_1(\lambda)\chi_2(\lambda)$.

Najbardziej znane rozkłady:

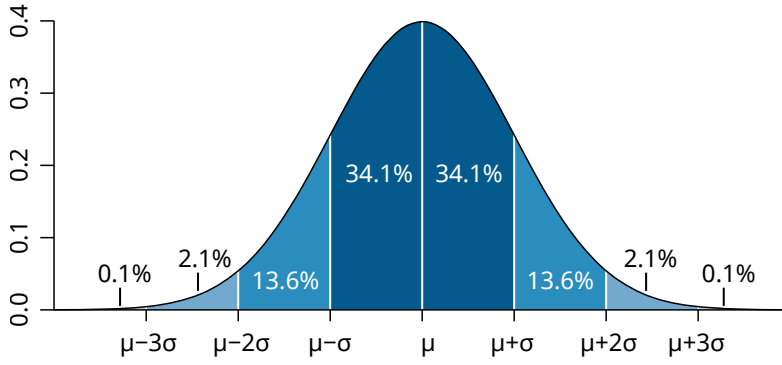
- dwupunktowy (Bernoulliego), $x = 0, 1$, $1 \geq p(0) = p \geq 0$, $p(1) = q = 1 - p$, $\langle x \rangle = q$, $\sigma^2 = pq$
- normalny (Gausa)

$$\rho(x) = N_{\mu, \sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

dla $\mu = \langle x \rangle$, a w szczególnym przypadku

$$\rho(x) = N_{0,1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

Rozkłady wielu niezależnych zmiennych dają zwykle rozkłady sumy $x = \sum_i x_i$ opisany w przybliżeniu rozkładem normalnym (centralne twierdzenie graniczne). Dla rozkładu normalnego $z = (x - \mu)/\sigma$ jest miarą rozsądku, czy dane zdarzenie jest przypadkiem czy wyjątkiem i np. wyklucza daną hipotezę opartą na wytypowanym modelu statystycznym. Wartość $|z|$ powyżej 3 a tym bardziej 5 przyjmuje się jako granicę akceptacji, Rys. 1.12.

Rysunek 1.12: rozkład normalny ze średnią μ i wariancją σ^2

4 Mechanika klasyczna

Klasyczny ruch opisują trajektorie, współrzędne jako funkcje czasu $q_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$), t – czas. Krócej piszemy $q(t)$ mając na myśli wszystkie współrzędne (mogą to być nie tylko wektory trójwymiarowe, ale też kąty, długości wzdłuż krzywych, itp.). Ważne są prędkości $\dot{q}_i \equiv dq_i/dt$ ($\dot{q} \equiv dq/dt$). Dynamikę zadaje funkcja Lagrange’a $L(q, \dot{q}, t)$. Klasyczny ruch otrzymujemy minimalizując działanie $\int L dt$ przy ustalonych końcach tj. $q(t_1)$ i $q(t_2)$. Daje to równania Eulera-Lagrange’a

$$\dot{p}_i = dp_i/dt = \partial L / \partial q_i, \quad p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$$

(p – nazywamy pędem, w ogólnym znaczeniu, nie musi to być tylko wektor trójwymiarowy). Transformacja Legendre’a funkcji Lagrange’a daje funkcję Hamiltona

$$H(q, p, t) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L$$

Jeśli $L = L(q, \dot{q})$ (nie zależy jawnie od czasu) to H jest stałą ruchu – energią (mogą oczywiście być i inne stałe ruchu, np. pęd, moment pędu). Równania ruchu mają wtedy postać

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}.$$

4.1 Przestrzeń fazowa

Przestrzeń fazową konstruuje się jako $\Gamma = (q, p)$, bo $d\Gamma(t) = dq dp$ nie zmienia się w czasie, na mocy twierdzenia Liouville’a, które wynika wprost z równań Eulera-Lagrange’a

$$\sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0$$

Dla elementu objętości $V_x = dx_1 \cdots dx_n$ zależnego od czasu mamy $V_x = \det M dy_1 \cdots dy_n$, gdzie y stanowią współrzędne niezależne od czasu a $M = (\partial x / \partial y)$ jest macierzą pochodnych $\partial x_i / \partial y_j$.

Mamy $dV_x = d \det(\partial x / \partial y) dy_1 \cdots dy_n$. Ze wzoru Jacobiego dla macierzy M

$$d \det M = (\det M) \text{Tr}(DdM),$$

gdzie $\text{Tr} A = \sum_i A_{ii}$ to ślad macierzy, a D jest macierzą dołączoną (transponowana macierz minorów z naprzemiennie zmienionym znakami). Jeśli $\det M \neq 0$ to $D = M^{-1} \det M$. Dowód np. z rozwinięcia Laplace'a i wzorów na macierz odwrotną przez minory. Wtedy dostajemy

$$d \det(\partial x / \partial y) = \det(\partial x / \partial y) \text{Tr}(\partial y / \partial x)(\partial dx / \partial y) = \det(\partial x / \partial y) \text{Tr}(\partial dx / \partial x)$$

(zapis macierzowy). Przy zależności od czasu zastępujemy dx przez $\dot{x}$, dostajemy zero dla $x = (q, p)$ na mocy twierdzenia Liouville'a i wnioskujemy, że objętość przestrzeni fazowej się nie zmienia.

Równania ewolucji można zgrabnie zapisać za pomocą tzw. nawiasów Poissona dla dowolnych funkcji $X(q, p)$ i $Y(q, p)$ (nie tylko prostych współrzędnych!)

$$\{X, Y\} = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial q_i} \frac{\partial Y}{\partial p_i} - \frac{\partial Y}{\partial q_i} \frac{\partial X}{\partial p_i} \right)$$

bo $\dot{q}_i = -\partial H / \partial p_i = \{q_i, H\}$ oraz $\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i = \{p_i, H\}$. Ponadto $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$.

5 Entropia statystyczna i zasada maksimum

Podstawowym pojęciem fizyki statystycznej jest entropia. Punktem wyjścia jest entropia informacyjna Shannona (który nazwę zapożyczył właśnie z termodynamiki)

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

dla rozkładu prawdopodobieństwa p_j dla zdarzeń j . Stała Boltzmanna k_B stanowi tu jedynie dowolny czynnik wymiarowy, ale ustalamy go tak dla późniejszej zgodności z termodynamiką. Uwaga: W termodynamice posługujemy się liczbą moli N_{mol} , a w fizyce statystycznej liczbą cząstek $N_{cz} = N_A N_{mol}$, gdzie N_A jest liczbą Avogadra. Z tego powodu stała Boltzmanna zastępuje stałą gazową $R = N_A k_B$.

Entropia informacyjna ma kilka ważnych własności, naturalnych dla ilościowego opisu informacji: nie zmienia się przy permutacji ("przetasowaniu") zdarzeń, jest subaddytywna tj. $S \leq S_A + S_B$ dla podziału na podukłady A i B jeśli $p_j^A = \sum_m p_{jm}$ oraz $p_m^B = \sum_j p_{jm}$ (entropia zwiększa się przy uniezależnieniu podukładów), addytywna tj. $S = S_A + S_B$ jeśli części A i B są niezależne $p_{jm} = p_j^A p_m^B$. Okazuje się, że tylko entropia Shannona spełnia te warunki (z dokładnością do czynnika i zdarzeń niemożliwych $p = 0$), J. Aczel, Z. Daroczy, *On Measures of Information and Their Characterizations* (Academic Press, New York 1975)

Entropia w fizyce statystycznej jest entropią Shannona dla rozkładu prawdopodobieństwa ρ a zdarzeniami są pozdbiory (przeliczalne sumy przedziałów) przestrzeni fazowej (mikrostany).

W celu zapewnienia odpowiedniego wymiaru trzeba jednak użyć bezwymiarowej miary przestrzeni fazowej

$$d\Gamma = \prod_k \frac{dq_k dp_k}{2\pi\hbar} / \prod_j k_j!$$

Zamiast stałej Plancka $\hbar$ można by użyć dowolnej stałej o jej wymiarze, ale ten szczególny wybór pozwoli na utożsamienie później entropii klasycznej i kwantowej kiedy różnica się zaciera. Czynniki $k_j!$ uwzględniają nierozróżnialność cząstek w zbiorach k_j elementowych. Niezmiennosc przy permutacjach odpowiada niezmienniczości przestrzeni fazowej, co zapewnia nam twierdzenie Liouville'a.

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int d\Gamma \rho(\Gamma) \ln \rho(\Gamma)$$

5.1 Rozkłady/zespoły

Podstawowym zadaniem fizyki statystycznej jest konstrukcja rozkładu równowagowego ρ dla dynamiki niezależnej jawnie od czasu w ustalonej objętości i na tej podstawie związków podstawowych. Ponieważ ρ nie zmienia się w czasie, więc $\{\rho, H\} = 0$. Przyjmuje się zasadę maksymalnej entropii przy ustalonych warunkach, tj. wybieramy takie ρ , które daje największą entropię, uzyskując różną postać ρ . Można wtedy stosować metodę mnożników Lagrange'a.

Mikrokanoniczny

Zakładamy $H < U$ (ustalona energia U) bądź $H \in [U, U + \Delta U]$. Klasycznie można także wziąć $H = U$. Podobnie postępujemy z innymi wielkościami zachowanymi, zwykle ustalamy V, N . Przyjmując że entropia ma być maksymalna, otrzymuje się $\rho = \text{const}$ w dozwolonym obszarze (makrostanie). Dostajemy entropię w historycznej formule Boltzmanna $S = k_B \ln W$ gdzie W jest objętością (miarą) dostępnej przestrzeni fazowej (mikrostanów).

Rozkład mikrokanoniczny prosty w definicji, jest bardzo niewygodny w stosowaniu ze względu na sztuczne ostre warunki. Dlatego nadaje się tylko w przypadku prostych układów fizycznych.

Kanoniczny

Ustalamy $\langle H \rangle = U$ i np. N . Metoda mnożników Lagrange'a – $f(x_1, \dots, x_n)$ jest maksymalne przy ustalonym $g(x_1, \dots, x_n)$ jeśli

$$\partial f / \partial x_i = \lambda \partial g / \partial x_i$$

Dla S otrzymujemy (ustalone $\int d\Gamma \rho H$ oraz $\int d\Gamma \rho$)

$$-\ln \rho - 1 - \lambda = \beta H$$

a więc $\rho = Z^{-1} \exp(-\beta H)$, gdzie Z jest czynnikiem normalizacji czyli

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}$$

Pokażemy, że $\beta = 1/k_B T$ a $\ln Z = -\beta F$ dla energii swobodnej Helmholtza F . Mamy bowiem

$$S/k_B = \ln Z + \beta \langle H \rangle = \ln Z + \beta U$$

a także

$$U = \langle H \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$$

A z drugiej strony

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{\partial \beta}{\partial U} U + \beta = \beta$$

Istnienie pochodnej $\partial \beta / \partial U$ wynika z faktu że

$$\partial U / \partial \beta = -\partial^2 \ln Z / \partial \beta^2 = \langle (\delta H)^2 \rangle > 0$$

dla $\delta H = H - \langle H \rangle$.

Wielki kanoniczny

W zespole wielki kanonicznym liczba cząstek N może się zmieniać. Będziemy pisać $\rho_N(\Gamma_N)$ dla ustalonej liczby cząstek N , ale skracać do $\rho(\Gamma)$ kiedy jest to jednoznaczne. Teraz nie tylko całkujemy po przestrzeni fazowej dla każdego N , ale także sumujemy

$$\sum_{N=1}^{\infty} \int d\Gamma_N \equiv \oint d\Gamma$$

Ustalamy $\langle H \rangle = U$, $\langle N \rangle = \bar{N}$. Wtedy za pomocą 3 mnożników Lagrange'a dostajemy

$$-\ln \rho - 1 - \lambda = \beta H - \tilde{\mu} N$$

$\rho = \Xi^{-1} \exp(\tilde{\mu} N - \beta H)$ Podobnie jak w kanonicznym mamy

$$\Xi = \oint d\Gamma e^{\tilde{\mu} N - \beta H}$$

Pokażemy ponownie, że $\beta = 1/k_B T$ a $\ln \Xi = -\beta \Omega$ dla wielkiego potencjału termodynamicznego $\Omega = -pV$.

Mamy bowiem

$$S/k_B = \ln \Xi + \beta \langle H \rangle - \tilde{\mu} \langle N \rangle = \ln Z + \beta U - \tilde{\mu} \bar{N}$$

a także

$$U = \langle H \rangle = -\partial \ln \Xi / \partial \beta$$

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \partial \ln \Xi / \partial \tilde{\mu}$$

A z drugiej strony

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \tilde{\mu}} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial U} + \frac{\partial \beta}{\partial U} U - \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial U} \bar{N} + \beta = \beta$$

Okazuje się także, że

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{N}} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial \bar{N}} + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \tilde{\mu}} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \bar{N}} + \frac{\partial \beta}{\partial \bar{N}} U - \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \bar{N}} \bar{N} - \tilde{\mu} = -\tilde{\mu}$$

czyli $\tilde{\mu} = \mu/k_B T$ gdzie μ jest potencjałem chemicznym. Istnienie pochodnych wynika dodatnio określonej macierzy pochodnych odwrotnych

$$\begin{pmatrix} \partial U / \partial \beta & -\partial U / \partial \tilde{\mu} \\ \partial \bar{N} / \partial \beta & \partial \bar{N} / \partial \tilde{\mu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta^2 & \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta \partial \tilde{\mu} \\ \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta \partial \tilde{\mu} & \partial^2 \ln \Xi / \partial \tilde{\mu}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle (\delta H)^2 \rangle & -\langle \delta H \delta N \rangle \\ -\langle \delta N \delta H \rangle & \langle (\delta N)^2 \rangle \end{pmatrix}$$

dla $\delta H = H - \langle H \rangle$, $\delta N = N - \langle N \rangle$.

Zauważmy także że fluktuacje np. energii są inne w kanonicznym i wielkim kanonicznym, ze względu na korelacje z fluktuacjami liczby cząstek

$$\langle \delta H^2 \rangle_{kan} = \partial^2 \ln Z / \partial \beta^2 = -(\partial U / \partial \beta)_N = k_B T^2 C$$

gdzie C jest pojemnością cieplną $C = \partial U / \partial T$. Rosną liniowo ze wzrostem rozmiaru, ale wtedy $\delta H \sim \sqrt{N}$ czyli w granicy termodynamicznej fluktuacje całej energii są zaniedbywalne. Dla wielkiego kanonicznego

$$\langle \delta H^2 \rangle_{wkan} = \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta^2 = -(\partial U / \partial \beta)_{\tilde{\mu}}$$

ale

$$\begin{aligned} \langle (\delta H^2) \rangle_{kan} &= (\partial U / \partial \beta)_N = (\partial U / \partial \beta)_{\tilde{\mu}} + (\partial U / \partial \tilde{\mu})_{\beta} (\partial \tilde{\mu} / \partial \beta)_{\bar{N}} \\ &= \langle \delta H^2 \rangle_{wkan} - \langle \delta H \delta N \rangle_{wkan} \frac{(\partial \bar{N} / \partial \beta)_{\tilde{\mu}}}{(\partial \bar{N} / \partial \tilde{\mu})_{\beta}} \\ &= \langle \delta H^2 \rangle_{wkan} - \langle \delta H \delta N \rangle_{wkan}^2 / \langle (\delta N)^2 \rangle_{wkan}^2 \end{aligned}$$

Różnica wynika z faktu, że zmiany liczby cząstek wiążą się ze zmianami energii (przypisanej cząsteczkom).

Równoważność

Wszystkie rozkłady zasadniczo rozpatruje się w granicy termodynamicznej, tj. $V \rightarrow \infty$, ale przy ustalonych $\langle H \rangle/V$ oraz $\langle N \rangle/V$ i ogólnie $\langle X_i \rangle/V$, i wtedy dają te same wyniki. Wtedy też można utożsamić $\langle X \rangle$ i X . Trzeba jednak uważać jeśli jest nietypowa wielkość czuła na rozkład (np. całka objętościowa ze średniej iloczynu koncentracji), w spornych sytuacjach rozstrzyga rozkład wielki kanoniczny (najpoprawniejszy). Można od tej granicy odstąpić jeśli celowo rozpatrujemy mały układ, bądź fragment dużego, ale wymaga to dyskusji oddziaływania z otoczeniem, tym dokładniejszej im mniej kanoniczny rozkład bierzemy. Dla ciekawych więcej na ten temat <https://arxiv.org/abs/1403.6608>

5.2 Opis kwantowy

W mechnice kwantowej punktem wyjścia jest przestrzeń wektorowa (Hilberta) stanów, oznaczanych

$$|\psi\rangle = \int dq \psi(q) |q\rangle$$

w przypadku ciągłego parametru q , gdzie $\psi(q)$ jest zespoloną funkcją falową. Stany generalnie są unormowane tj.

$$\int dq |\psi(q)|^2 = 1$$

Przydatny jest formalizm braketowy, z wektorem sprzężonym

$$\langle\psi| = \int dq \psi^*(q) \langle q|$$

gdzie $*$ oznacza sprzężenie zespolone. Pozwala to na wprowadzenie iloczynu skalarnego

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int dq \phi^*(q) \psi(q)$$

przyjmując także

$$\langle q|q'\rangle = \delta(q - q')$$

(delta Diraca $\int dq \delta(q - x) f(q) = f(x)$ dla każdej funkcji f). Wtedy także mamy operatory

$$\hat{A} = \int dq dq' A(q, q') |q\rangle \langle q'|.$$

Do zdefiniowania ewolucji używamy operator Hamiltona (istnieje także odpowiednik formalizmu Lagrange'a ale skomplikowany i tu niepotrzebny) $\hat{H}(t) = H(\hat{q}, \hat{p}, t)$, gdzie $\hat{q} = \int dq q |q\rangle \langle q|$ (operator położenia) oraz $\hat{p} = \int |q\rangle (-i\hbar \partial/\partial q) \langle q|$ (operator pędu) lub

$$\hat{p}|\psi\rangle = \int dq (-i\hbar \partial \psi(q) / \partial q) |q\rangle$$

Jest też operator identyczności $\hat{1}$, zawsze $\hat{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle$,

$$\hat{1} = \int dq |q\rangle\langle q|$$

W praktyce posługujemy się $\hat{H}$ jako zwykłą macierzą. Operator Hamiltona jest hermitowski, tj. $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ (nie zmienia się przy transpozycji i sprzężeniu) Operatory położenia i pędu są także hermitowskie.

Bardzo często opis kwantowy jest drastycznie upraszczany, np. ciągłe q zastępuje się liczbami naturalnymi i wtedy mamy

$$\langle q|q'\rangle = \delta_{qq'} = \begin{cases} 1 & \text{dla } q = q' \\ 0 & \text{dla } q \neq q' \end{cases}$$

(delta Kroneckera zamiast Diraca), $\hat{1} = \sum_q |q\rangle\langle q|$, a operator Hamiltona $\hat{H}$ jest przybliżony lub wręcz zastępowany za pomocą macierzy.

Analogicznie do mechaniki klasycznej możemy dokonywać ewolucji czasowej

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle$$

Odpowiednikiem gęstości prawdopodobieństwa jest hermitowski operator gęstości $\hat{\rho}$, unormowania $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$ (śląd $\text{Tr}\hat{A} = \int dq A(q, q) = \sum_q A_{qq}$) Zasadniczo $\hat{\rho}$ powinno być dodatnio określone, rozróżniamy stany czyste

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

i mieszane czyli kombinacje liniowe stanów czystych

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

przy $p_i \geq 0$, $\sum_i p_i = 1$. Można zawsze $\hat{\rho}$ zapisać w tej formie diagonalnej dla $|\psi_i\rangle$ ortonormalnych tj.

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$$

Ewolucja jest dana przez

$$i\hbar\partial_t\hat{\rho} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$$

Kwantowa entropia jest dana

$$S = -k_B \text{Tr}\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$$

Wzór jest niezależny od wyboru bazy, co również oznacza, że entropia nie zmienia się przy zmianach bazy $\hat{\rho} \rightarrow \hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^{-1}$ – odpowiednik niezmienności przy permutacjach dla operacji unitarnej $\hat{U}$ czyli $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{1}$ (identyczność). Ewolucja zadana przez $\hat{H}$ jest unitarna. Zatem w bazie diagonalnej $\hat{\rho} = \sum_j p_j |j\rangle\langle j|$ mamy $S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$, a więc dokładnie entropię Shannona (niezmienniczość przy permutacjach jest tu więc szczególnym przypadkiem dla kiedy $\hat{U}$ jest macierzą permutacji). Kwantowa entropia spełnia również subaddytywność $S \leq S_A + S_B$ jeśli

$\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B \hat{\rho}$ (i viceversa). Tutaj operujemy iloczynem tensorowym przestrzeni, tj. w bazie $|q_A q_B\rangle$ oraz $\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B \hat{\rho} = \sum_{q_B} \rho(q_A q_B, q'_A q_B) |q_A\rangle \langle q'_A|$. Entropia jest też addytywna tj. $S = S_A + S_B$ jeśli $\hat{\rho} = \hat{\rho}_A \hat{\rho}_B$ czyli $\rho(q_A q_B, q'_A q'_B) = \rho_A(q_A, q'_A) \rho_B(q_B, q'_B)$. Dowody tych i innych własności można znaleźć w książce M.A. Nielsen, I.L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, 2000).

Zespoły statystyczne wprowadza się podobnie, ale najwygodniej jest przyjąć bazę stanów własnych $\hat{H}$ czyli

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$$

Taką bazę można skonstruować w postaci ortonormalnej. Zakładając

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

zespoły sprowadzają się do wyznaczenia p_i a entropia od razu ma postać Shannona

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

W rozkładzie mikrokanonicznym p_i jest stałe np. dla $E_i < U$, i $S = k_B \ln W$ dla W – liczby stanów o $E_i < U$, w kanonicznym ma postać

$$p_i = Z^{-1} e^{-\beta E_i}$$

a w wielkim kanonicznym

$$p_i = \Xi^{-1} e^{\tilde{\mu} N_i - \beta E_i}$$

przy czym N_i jest wartością liczby cząstek wyznaczaną w tej samej bazie co $\hat{H}$. Pozostałe wzory są bez zmian, ale warto zauważyć że $S \geq 0$ z samej definicji co daje 3ZT.

6 Bozony i fermiony

6.1 Gaz fotonów – promieniowanie

Klasyczny opis promieniowania (w próżni) opiera się na równaniach Maxwella na pole elektryczne $\mathbf{E}$ i magnetyczne $\mathbf{B}$ (razem - elektromagnetyczne),

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \nabla \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0 \rho,$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{B}, \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \mathbf{E}$$

gdzie ρ jest gęstością ładunku elektrycznego, $\mathbf{j}$ gęstością prądu, ϵ_0 przenikalnością elektryczną próżni, μ_0 przenikalnością magnetyczną próżni. Tutaj $\nabla = (\partial_x, \partial_y, \partial_z)$ ($\partial_x = \partial/\partial x$ itd.) a $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$ (iloczyn skalarny) i $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = (a_y b_z - a_z b_y, a_z b_x - a_x b_z, a_x b_y - a_y b_x)$ (iloczyn wektorowy)

Obecnie ϵ_0 jest określone przez wartość ładunku elektronu (elementarnego) a μ_0 wynika ze ustalonej prędkości światła w próżni $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$. Pole elektromagnetyczne działa na ładunki siłą Lorentza

$$\mathbf{F} = \int (\mathbf{E}\rho + \mathbf{j} \times \mathbf{B})dV$$

w objętości V . Dlatego promieniowaniu możemy przypisać gęstość energii

$$u = (\epsilon_0 E^2 + B^2/\mu_0)/2$$

i strumienia energii (Poyntinga)

$$\mathbf{P} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}/\mu_0.$$

Mamy bowiem

$$\begin{aligned} \partial_t u &= \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \partial_t \mathbf{E} + \mathbf{B} \cdot \partial_t \mathbf{B}/\mu_0 \\ &= \mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{E}/\mu_0 \\ &= \nabla \cdot \mathbf{P} - \mathbf{E} \cdot \partial_t \mathbf{E} \end{aligned}$$

Z $\mathbf{P}$ jest powiązana gęstość pędu $\mathbf{p} = \mathbf{P}/c^2$. Pęd wynika z prawa zachowania

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{p} &= \epsilon_0 (\partial_t \mathbf{E} \times \mathbf{B} + \mathbf{E} \times \partial_t \mathbf{B}) \\ &= (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mathbf{E} \times (\nabla \mathbf{E}) \\ &= ((\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} - (\nabla B^2)/2)/\mu_0 - \mathbf{j} \times \mathbf{B} + (\mathbf{E} \cdot \nabla) \mathbf{E} - (\nabla E^2)/2 \epsilon_0 \\ &= \nabla \cdot \bar{T} - \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \rho \mathbf{E} \end{aligned}$$

gdzie $\bar{T}$ jest tensorem Maxwella

$$\bar{T}_{ij} = \epsilon_0 E_i E_j + B_i B_j / \mu_0 - \delta_{ij} (\epsilon_0 E^2 + B^2 / \mu_0)$$

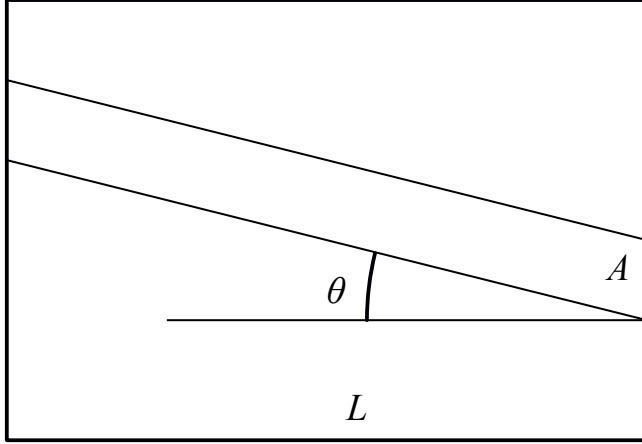
($i, j = 1, 2, 3$ lub x, y, z and $\nabla \cdot \bar{T}$ oznacza iloczyn skalarny względem jednego z indeksów, $(\nabla \cdot \bar{T})_i = \sum_j \partial_j \bar{T}_{ij}$). Klasyczna fala elektromagnetyczna ma postać

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(\omega(t - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/c))$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{n} \times \mathbf{E}_0 \sin(\omega(t - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/c))/c$$

gdzie $\mathbf{E}_0 \perp \mathbf{n}$. Tu $\mathbf{n}$ jest kierunkiem fali, a $\mathbf{E}_0$ natężeniem i polaryzacją. Fala ma prędkość światła c i częstość ω (częstotliwość $\omega/2\pi$), średnią gęstość pędu powiązaną ze średnią gęstością energii

$$\mathbf{p} = \mathbf{n} E_0^2 / 2c^3 \mu_0 = \mathbf{n} u / c.$$



Strumień promieniowania padający pod kątem θ na powierzchnię A w pudle od długości L na objętość AL a pęd w kierunku prostopadłym $(u/c) \cos \theta$. Na przebyciu pudła tam i z powrotem potrzebuje czasu $t = 2L/c \cos \theta$. Stąd siła na jednostkę czasu i powierzchni wynosi $(u/c) \cos^2 \theta$. Zakładając izotropowość $\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle k_z^2/k^2 \rangle = 1/3$. Zatem zakładając promieniowanie w losowym kierunku w 3 wymiarach, średnie ciśnienie, czyli zmiana pędu przy odbiciu od ściany, na jednostkę czasu i powierzchni wynosi

$$p = c(u/c)/3 = u/3$$

czyli $3pV = U$. Jest to klasyczne prawo, wyprowadzone tylko z równiań Maxwella i siły Lorentza (i modelu odbicia promieniowania). Okazuje się, że to wystarcza, aby wyprowadzić entropię z zasad termodynamiki, zakładając, że promieniowanie jest określone jedynie przez energię U i objętość V (bez liczby cząstek N). Z ekstensywności entropii $S(U, V)$ mamy bowiem

$$TS = U + pV = 4U/3$$

czyli

$$1/T = \partial S / \partial U = 3S/4U$$

Rozwiązaniem tego równania różniczkowego jest $S = A(V)U^{3/4}$ a jedynym uzupełnieniem ekstensywnym jest $S = \alpha(VU^3)^{1/4}$. Pozostaje jedna stała dowolna α , ale zauważmy że

$$1/T = (3/4)\alpha(V/U)^{1/4}$$

a więc

$$U = V(3T/4\alpha)^4$$

Energia promieniowania jest proporcjonalna do T^4 . Jest to znane prawo, ale kwantowe! Wiadomo, że

$$U = V(k_B T)^4 \pi^2 / 15 (\hbar c)^3$$

gdzie $\hbar$ jest stałą Plancka, która w dodatku jest w mianowniku (nie można jej zaniedbać). Ale wiemy to z opisu kwantowego, który właśnie Planck wprowadził. Jak widać potrzeba nowej

stałej była ukryta już w opisie klasycznym. Teraz możemy już oficjalnie przejść do kwantowego opisu promieniowania.

Historycznie Planck musiał wprowadzić kwantyzację promieniowania (dzielenie na porcje, kawałki, *quantum* znaczyło kiedyś niewielką ilość np. leku, także np. w tytule *Quantum of Solace*). Przyjął, że fale elektromagnetyczne o częstości ω są podzielone na porcje (kwanty) o energii $\hbar\omega = hf$ (oryginalna stała Plancka h jest mnożona przez częstotliwość f , dziś zastępowana przez $\hbar = h/2\pi$ dla podkreślenia odrębności opisu kwantowego). Kwantów promieniowania (światła) – dziś mówimy fotonów – o ustalonej częstości i polaryzacji może być wiele, ale w ilości nieujemnych liczb całkowitych, 0, 1, 2, 3, ... Możemy posłużyć się zespołem kanonicznym aby znaleźć α . Uwaga: co prawda można wyznaczyć średnią liczbę fotonów, ale nie jest to stała ruchu. Fotony są emitowane lub absorbowane, ich liczba w oddziaływaniu z ładunkami zmienia się. Dlatego zespół kanoniczny wyjątkowo jest równoważny wielkiemu a także $F = \Omega = -pV$.

Musimy najpierw wyznaczyć dostępne częstości. Jeśli rozważymy trójwymiarowe pudło o wymiarach $L_x \times L_y \times L_z = V$ i tzw. periodyczne warunki brzegowe, fala $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ krąży dookoła, to wektor falowy $\mathbf{k} = \omega\mathbf{n}/c$ musi spełniać

$$k_x L_x = 2\pi N_x, \quad k_y L_y = 2\pi N_y, \quad k_z L_z = 2\pi N_z$$

gdzie $N_{x,y,z}$ są dowolnymi liczbami całkowitymi. Uwaga: można użyć bardziej fizycznych warunków brzegowych np. 6 luster i wyznaczyć warunek na fale stojące, $\sin(k_x L_x) = 0$, ale w praktyce wynik będzie ten sam, tylko obliczenia są nieco trudniejsze. Poza tym lustro w potocznym rozumieniu nie działa dla fal o bardzo wysokich częstościach (np. γ).

Dla każdego $\mathbf{k}$ mamy $\omega = ck$ a zatem energia wynosi

$$E = \sum_{\mathbf{k}} m(\mathbf{k}, e) \hbar ck$$

gdzie m jest liczbą fotonów o danym $\mathbf{k}$ i polaryzacji e (są 2, prostopadłe do $\mathbf{k}$) Prawdopodobieństwo danego stanu (określonego przez zespół liczb m) wynosi

$$p = Z^{-1} e^{-\beta E}$$

gdzie

$$Z = \sum_{\{m\}} e^{-\beta E}$$

Ponieważ wybór liczb m jest niezależny, można tę sumę zapisać jako iloczyn

$$Z = \prod_{\mathbf{k}, e} \sum_{m(\mathbf{k}, e)} e^{-\beta m(\mathbf{k}, e) \hbar ck}$$

Tymczasem

$$\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta j \hbar ck} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar ck}}$$

jako suma szeregu geometrycznego. Stąd

$$Z = \prod_{\mathbf{k}, e} (1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}})^{-1}$$

albo

$$\ln Z = - \sum_{\mathbf{k}, e} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}}) = -2 \sum_{\mathbf{N}} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{N}}})$$

gdzie $\mathbf{N} = (N_x, N_y, N_z) = (k_x L_x, k_y L_y, k_z L_z)/2\pi$. Pozostaje wykonać sumę. Tu zrobimy przybliżenie w granicy $L \gg \beta \hbar c$ przez całkę po $\mathbf{N}$

$$\ln Z = - \int dN_x dN_y dN_z \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{N}}}) = -(2\pi)^{-3} L_x L_y L_z \int dk_x dk_y dk_z \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}})$$

dokonując zamiany zmiennych na sferyczne $\mathbf{k} = k(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ możemy napisać

$$\ln Z = -2(2\pi)^{-3} (4\pi) \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_k})$$

Jeszcze raz zamienimy zmienne na $x = \beta \hbar c k$ aby dostać

$$\ln Z = -\pi^{-2} (\beta \hbar c)^{-3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

Okazuje się że tę ostatnią całkę można obliczyć najpierw przez części

$$-\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \frac{1}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

potem przez szereg

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \sum_{m=1}^\infty \int_0^\infty dx x^3 e^{-mx} = \sum_{m=1}^\infty \frac{3!}{m^4} = 6\zeta(4)$$

a ostatnią liczbę (funkcja ζ Riemanna) daje się wyrazić algebraicznie

$$\zeta(4) = \sum_{m=1}^\infty m^{-4} = \pi^4/90$$

co można wyprowadzić posługując się rozwinięciem szeregu Fouriera dla funkcji x^2 . Ostatecznie mamy

$$pV = \ln Z = (1/3)V\pi^2/15(\beta \hbar c)^3$$

a zatem

$$U = 3pV = V \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (c \hbar)^3}$$

Obecnie stosujemy operatorowe podejście do opisu kwantowego tj. potencjał wektorowy

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\hbar/2V\omega\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, e} (e\hat{a}_{\mathbf{k}, e} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + e\hat{a}_{\mathbf{k}, e}^\dagger e^{i\omega t - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}})$$

oraz $\hat{\mathbf{E}} = \partial_t \hat{\mathbf{A}}$, $\hat{\mathbf{B}} = \nabla \times \hat{\mathbf{A}}$ i mamy operatory kreacji i anihilacji

$$[\hat{a}(\mathbf{k}, e), \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}', e')] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{e, e'}$$

(dla przypomnienia komutator $[\hat{X}, \hat{Y}] = \hat{X}\hat{Y} - \hat{Y}\hat{X}$) Taka forma umożliwia zapisanie

$$\hat{H} = \int dV (\epsilon_0 \hat{E}^2 + \hat{B}^2 / \mu_0) / 2 = \sum_{\mathbf{k}, e} \hbar\omega (\hat{a}(\mathbf{k}, e) \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}, e) + \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}, e) \hat{a}(\mathbf{k}, e)) / 2$$

co z kolei można inaczej

$$\sum_{\mathbf{k}, e} \hbar\omega (\hat{n}(\mathbf{k}, e) + 1/2)$$

gdzie $\hat{n}$ jest operatorem liczby obsadzeń o wartościach własnych $0, 1, 2, \dots$ a $1/2$ jest niemierzalną energią próżni (wykrywalną tylko przez tzw. efekt Casimira, w specjalnych warunkach brzegowych)

6.2 Kwantowe gazy doskonałe

Ogólna postać operatora Hamiltona dla gazów nieoddziałujących jest

$$\hat{H} = \sum_j \epsilon_j \hat{n}_j$$

gdzie ϵ_j jest energią własną wyznaczoną z problemu własnego jednocząstkowego. natomiast $\hat{n}$ jest operatorem liczby obsadzeń danego stanu, $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ jak w przypadku oscylatora harmonicznego. Wtedy baza stanów własnych jest numerowana wartościami własnymi $\hat{n}$ czyli n .) Dla bozonów (cząstki skalarne, o spinie $0, 1, \dots$, nazwa pochodzi od nazwiska fizyka Bose, np. fotony, ale nie tylko), $n = 0, 1, 2, \dots$. Uwaga: dla bozonów powinniśmy dodać $1/2$ do n , ale okazuje się, że nie ma to zwykle znaczenia, bo jedynie podnosi energię próżni. Jedyne przypadki, kiedy jest to ważne, to np. w efekcie Casimira – przyciąganiu metalowych powierzchni wskutek zmiany tej właśnie energii – a także kiedy badamy własności próżni kwantowej. Ponadto liczba wszystkich obsadzeń (cząstek) $\hat{N} = \sum_j \hat{n}_j$. Do policzenia $pV\beta$ musimy sumować wszystkie możliwe obsadzenia niezależnie dla każdego j , dla bozonów

$$\sum_{n \geq 0} e^{n\beta(\mu - \epsilon)} = (1 - e^{\beta(\mu - \epsilon)})^{-1}$$

Zatem z zespołu wielkiego kanonicznego

$$\ln \Xi = -\Omega\beta = pV\beta = - \sum_j \ln(1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)})$$

Łatwo policzyć także średnie liczby obsadzeń $\langle \hat{n}_j \rangle = (e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1)^{-1}$. W granicy termodynamicznej wygodniejszą zmienną jest wektor falowy $\vec{k}$, lub pęd $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, $\vec{k} = 2\pi(j_1/L_1, j_2/L_2, j_3/L_3)$ gdzie j przebiegają wszystkie liczby całkowite. W granicy dużej objętości sume można zastąpić całką $\sum_j \rightarrow \int d^3j$, a miarę zamienić na pędową $\int d^3j = V \int d^3\vec{p}/(2\pi\hbar)^3$ (bo $V = L_1 L_2 L_3$), a więc

$$p\beta = - \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \ln(1 - e^{\beta(\mu - \epsilon(\vec{p}))})$$

Uwaga: często oprócz pędu stan opisują dodatkowe zmienne, raczej indeksowane liczbami całkowitymi, np. spin albo numer pasma (w kryształach), i po nich także trzeba sumować prawą stronę. Znalezienie termodynamicznego związku podstawowego $p\beta(\beta, \mu\beta)$ sprowadza się więc to całki w której musimy znać $\epsilon(\vec{p})$. Zauważmy też, że granica klasyczna oznacza $-\mu\beta \gg 1$ czyli logarytm można rozwinąć w szereg Taylora i wziąć najniższy wyraz

$$p\beta = \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{\beta(\mu - \epsilon(\vec{p}))}$$

Oczywiście dokładną równość z przypadkiem klasycznym dostajemy tylko gdy klasycznie $H(\vec{p}) = \epsilon(\vec{p})$ (a więc np. $H = |\vec{p}|^2/2m$, $c|\vec{p}|$ lub $c\sqrt{(mc)^2 + |\vec{p}|^2}$) i mamy tylko pęd (nie ma np. spinu). W przeciwnym razie musimy pomnożyć wynik przez liczbę dostępnych konfiguracji spinu, pasm itp.

Teraz przedyskutujemy szczegółowo najważniejsze przypadki w pełni kwantowo. Technicznie przydatną wielkością jest gęstość stanów

$$g(\epsilon) = \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\epsilon - \epsilon(|\vec{p}|))$$

ponieważ

$$p\beta = - \int d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 - e^{\beta(\mu - \epsilon)})$$

Dla gazu nierelatywistycznego $\epsilon(p) = |\vec{p}|^2/2m$ a stąd

$$g(\epsilon) = 2\pi(m/2\pi\hbar^2)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

a dla ultrarelatywistycznego

$$g(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2/(2\pi\hbar c)^3$$

Wykonamy ogólną analizę przypadku $g(\epsilon) = A\epsilon^\alpha$ (w ten sposób można jeszcze uwzględnić wymiar przestrzenny D : nierelatywistycznie $\alpha = D/2 - 1$ a ultrarelatywistycznie $\alpha = D - 1$) Wtedy

$$p\beta = -A \int d\epsilon \epsilon^\alpha \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon}) = \pm \frac{A}{\beta^{\alpha+1}} \int dx x^\alpha \ln(1 - ze^{-x})$$

gdzie oznaczyliśmy $z = e^{\mu\beta}$ (tzw. aktywność). Całkując przez części

$$p\beta = \frac{A}{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}} \int dx x^{\alpha+1} \frac{ze^{-x}}{1 - ze^{-x}}$$

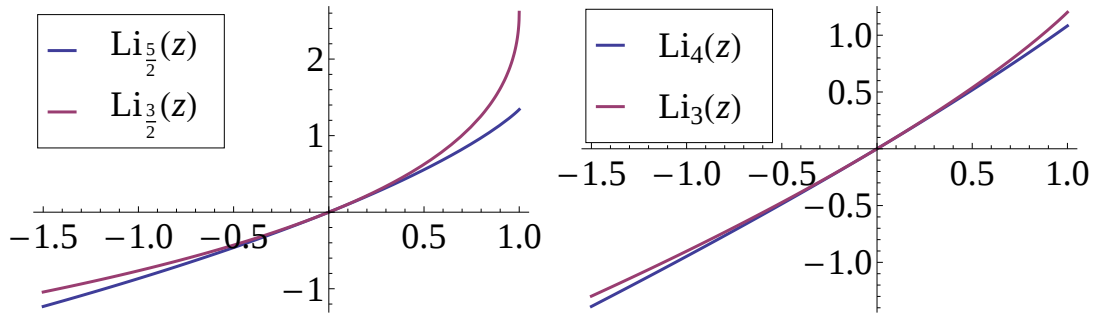
Z własności termodynamicznych wiadomo, że $d(p\beta) = -(U/V)d\beta + (N/V)d(\mu\beta)$ skąd możemy wyznaczyć energię licząc pochodną po β . Dostajemy $U = (\alpha + 1)pV$ i jest to kwantowy odpowiednik klasycznego równania stanu, które w formie $pV = Nk_B T$ kwantowo nie obowiązuje w ogólności! Wynik wyraża się przez funkcję specjalną Γ (oraz tzw. polilogarytm

$$\text{Li}_\alpha(z) = \sum_{j \geq 1} \frac{z^j}{j^\alpha}$$

w następujący sposób

$$p\beta = \frac{A}{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}} \Gamma(\alpha + 2) \text{Li}_{\alpha+2}(z), \quad N/V = \frac{A}{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}} \Gamma(\alpha + 2) \text{Li}_{\alpha+1}(z)$$

Wykresy przydatnych tutaj polilogarytmów (dla $\alpha = 1/2$ i $\alpha = 2$) są następujące:



Zobaczmy jak wyglądają małe poprawki do klasycznego równania stanu w drodze do granicy klasycznej $z \ll 1$. Weźmy 2 najniższe wyrazy z Li:

$$p\beta \simeq \frac{A}{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}} \Gamma(\alpha + 2) (z + z^2/2^{\alpha+2})$$

Mamy także koncentrację

$$n = \frac{N}{V} = \left(\frac{\partial p\beta}{\partial \mu\beta} \right)_\beta \simeq \frac{A}{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}} \Gamma(\alpha + 2) (z + 2z^2/2^{\alpha+2})$$

Dzieląc stronami dostajemy

$$p\beta/n \simeq \frac{1 + z/2^{\alpha+2}}{1 + 2z/2^{\alpha+2}} \simeq 1 - z/2^{\alpha+2} \simeq 1 - \frac{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}}{A\Gamma(\alpha + 2)2^{\alpha+2}}$$

6.3 Gazy kwantowe w niskich temperaturach

Bozony dla $\mu = 0$

Tak samo dla nieustalonej liczby cząstek pod warunkiem $\epsilon > 0$ (o $\epsilon = \mu = 0$ podyskutujemy później). Wtedy

$$P\beta = - \int d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 - e^{-\beta\epsilon})$$

Całka jest zbieżna jeśli dla $\ln g / \ln \epsilon > -2$ przy $\epsilon \rightarrow 0$ co zwykle jest spełnione. Mimo że liczba cząstek nie musi być ustalona (jako stała ruchu), można ją obliczyć najpierw różniczkując ogólny wzór a potem kładąc $\mu = 0$. Wtedy

$$N = \int d\epsilon g(\epsilon)(e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1}$$

Całka jest zbieżna, jeśli $\ln g / \ln \epsilon > 0$ co jest prawdą np. dla gazu nierelatywistycznego w 3 wymiarach (ale nie w 2 ani 1!) Dla $g = A\epsilon^\alpha$ otrzymujemy $P\beta = A\Gamma(\alpha + 2)\zeta(\alpha + 2)/((\alpha + 1)\beta^{\alpha+1})$ ponieważ $\text{Li}_\alpha(1) = \zeta(\alpha)$, gdzie ζ jest funkcją specjalną zeta Riemanna. Wartości $\zeta(j)$ dla parzystych liczb naturalnych j wyrażają się przez $w\pi^j$, gdzie w jest wymierne, np. $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(4) = \pi^4/90$ (dowody wykorzystują szeregi Fouriera albo funkcje holomorficzne), dla innych liczb można je tylko wyznaczyć numerycznie (np. z definicji granicy szeregu).

Dla gazu nierelatywistycznego dostajemy

$$U/V = (3/2)(m/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B T)^{5/2}\zeta(5/2), \quad p = (m/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B T)^{5/2}\zeta(5/2) \quad (\text{A})$$

oraz

$$n = (m/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B T)^{3/2}\zeta(3/2) \quad (\text{B})$$

gdzie $\zeta(5/2) \simeq 1,341$, $\zeta(3/2) \simeq 2,612$.

Kondensacja Bosego-Einsteina

Dla bozonów z μ nie może przewyższyć dolnej granicy energii (zwykle umownie 0) bo inaczej Li wybucha (dla $z > 1$). Tymczasem dla ustalonej temperatury liczba bozonów jest rosnącą funkcją $\mu\beta$, więc maksymalną wartość osiąga dla $\mu = 0$. Z drugiej strony ze wzoru (B) wynika, że wartość ta maleje z temperaturą. Zatem im niższa temperatura, tym niższa maksymalna liczba cząstek. Jeśli więc obniżamy temperaturę przy ustalonej objętości i liczbie cząstek (ustalone n) to w pewnym momencie dotrzemy do takiej temperatury krytycznej, kiedy zachodzi (B). Jeśli dalej obniżamy temperaturę, to liczba cząstek zaczyna przekraczać dopuszczalną wartość (która maleje z malejącą temperaturą). Ale przecież cząstki nie mogą zniknąć, bo ich liczba jest zachowana! To gdzie się ukryły? Okazuje się, że przeoczyliśmy ważny szczegół przy liczeniu granicy termodynamicznej. Beztrósko zamieniliśmy sumę na całkę. Przeważnie jest to poprawne, ale nie w sytuacjach, kiedy sumowana funkcja gwałtownie rośnie. A tak się dzieje w stanie podstawowym $\vec{p} = 0$, $\epsilon = 0$. Musimy ten stan wyizolować i policzyć osobno jego wkład do ciśnienia i liczby cząstek (nie ma wkładu do energii) dla małego $\mu\beta$ (blisko zera). Mamy

$$p_0\beta V = -\ln(1 - e^{\mu\beta}) \simeq -\ln(-\beta\mu), \quad N_0 = (e^{-\mu\beta} - 1)^{-1} \simeq (-\mu\beta)^{-1}$$

a więc wybucha obsadzenie stanu podstawowego i to tam gromadzą się nadmiarowe cząstki. Na tym polega kondensacja Bosego-Einsteina. Nie działa zwykła granica termodynamiczna, bo pojawia się zależność między ekstensywnym N_0 i intensywnym $\mu\beta$ i mamy $p_0\beta V = \ln(N_0 + 1)$. Widać więc także, że zwiększając ciśnienie powodujemy, że liczba cząstek rośnie wykładniczo z

objętością, czyli objętość właściwa cząstek V/N w granicy termodynamicznej maleje do zera, a podobnie energia, bo prawie wszystkie cząstki przechodzą na stan podstawowy. Ten argument podaje się uzasadniając, że jest to przemiana pierwszego rodzaju (bo energia i objętość na cząstkę zeskakują od skończonej wartości do zera). Można to też tak ująć, że $\mu\beta(\beta, p\beta)$ dla ciśnień poniżej (A) jest funkcją o skończonych pochodnych, także na linii $\mu\beta = 0$, ale powyżej (A) mamy $\mu\beta = 0$ a więc wszystkie pochodne są zerowe. Skomentujemy to jeszcze krytycznie na końcu.

Wielu fizyków twierdzi jednak, że mam tu do czynienia z przemianą trzeciego rodzaju, analizując zachowanie energii względem temperatury przy ustalonej liczbie cząstek i objętości. Przedstawimy to uzasadnienie, ale na końcu je skrytykujemy. W rozpatrywanej sytuacji istnieje specjalna temperatura krytyczna dla przemiany T_K , wyznaczona przez (B) dla tutaj ustalonego n i będziemy się do niej często odnosić. W $T = T_K$ energia ma wartość określoną przez (A) i nie ma skoku. Przeanalizujemy $c_V = (\partial U / \partial T)_n / N$. Poniżej T_K wystarczy zróżniczkować (A) i wziąć $N = N(T_K)$ dane przez (B) (bo bierzemy pod uwagę także cząstki zgromadzone w stanie podstawowym):

$$c_V = k_B(15/4)(T/T_K)^{3/2}\zeta(5/2)/\zeta(3/2)$$

a w punkcie krytycznym $c_V = k_B(15/4)\zeta(5/2)/\zeta(3/2) \simeq 1,926k_B$. Powyżej punktu krytycznego mamy

$$nc_V = -k_B\beta^2 \left[\left(\frac{\partial^2 p\beta}{\partial \beta^2} \right)_{\mu\beta} - \frac{(\partial p\beta / \partial \mu\beta \partial \beta)^2}{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta^2)_\beta} \right]$$

Dochodząc do punktu krytycznego rozważamy granicę $\mu\beta \rightarrow 0$. Wtedy pierwszy wyraz jest taki sam jak poniżej T_K a drugi dąży do zera. Zachowuje się bowiem jak $\text{Li}_{3/2}^2 / \text{Li}_{1/2}$ co dąży do $\zeta^2(3/2)/\zeta(1/2)$ a $\zeta(3/2)$ jest skończona podczas gdy $\zeta(1/2) = \infty$. Zatem nie ma skoku c_V . Jest za to skok pochodnej c_V . Poniżej T_K mamy

$$(\partial c_V / \partial T)_n = 3c_V / 2T$$

a więc w punkcie krytycznym $45\zeta(5/2)k_B / 8\zeta(3/2)T_K \simeq 2,889k_B / T_K$. Z kolei powyżej T_K żmudne przekształcenia prowadzą do

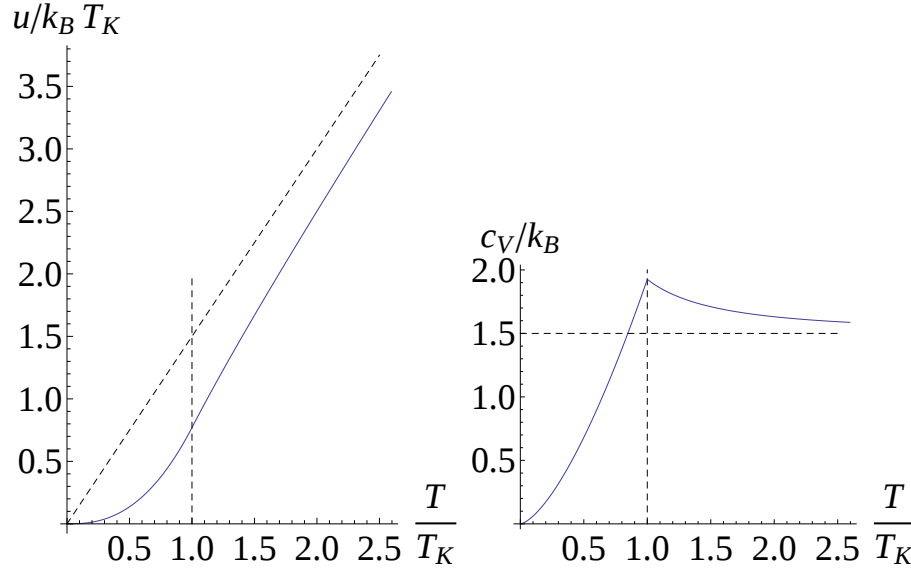
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_V}{\partial T} \right) = \frac{k_B^2 \beta^4}{n} & \left[-2\beta^{-1} \left(\frac{\partial^2 p\beta}{\partial \beta^2} \right)_{\mu\beta} + \left(\frac{\partial^3 p\beta}{\partial \beta^3} \right)_{\mu\beta} \right. \\ & + 2\beta^{-1} \frac{(\partial p\beta / \partial \mu\beta \partial \beta)^2}{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta^2)_\beta} + 3 \frac{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta \partial \beta)(\partial^3 p\beta / \partial \mu\beta \partial \beta^2)}{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta^2)_\beta} \\ & \left. - 3 \frac{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta \partial \beta)^2 (\partial^3 p\beta / \partial \beta \partial \mu\beta^2)}{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta^2)_\beta^2} + \frac{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta \partial \beta)^3 (\partial^3 p\beta / \partial \mu\beta^3)_\beta}{(\partial^2 p\beta / \partial \mu\beta^2)_\beta^3} \right] \end{aligned}$$

W granicy $\mu\beta \rightarrow 0$ pierwsza linia daje ten sam wynik co poniżej T_K , druga linia i pierwszy wyraz ostatniej znikają podobnie jak poprzednio bo $\zeta(1/2) = \infty$ jedynie ostatni wyraz daje

skończony wynik, właśnie szukany skok. Co prawda mianownik wybucha jak $(-\mu\beta)^{-3/2}$, ale okazuje się, że licznik tak samo i będzie skończona granica. Obliczamy ją dyskutując całkę z mianownika

$$\int dx \frac{x^{3/2} \cosh((x - \mu\beta)/2)}{4 \sinh^3((x - \mu/\beta)/2)} \simeq (3\pi/4)(-\mu\beta)^{-1/2}$$

podstawiając $x = (-\mu\beta)^{1/2} \tanh^2 \phi$, i rozwijając $\sinh y \simeq y$. Całka z licznika jest jej pochodną. Ostatecznie skok pochodnej jest $-27\zeta^2(3/2)k_B/16\pi T_K \simeq -3,666k_B/T_K$ a cała pochodna powyżej T_K wynosi $(45\zeta(5/2)/8\zeta(3/2) - 27\zeta^2(3/2)/16\pi)k_B/T_K \simeq -0,778k_B/T_K$. Wykresy u i c_V są następujące:



Dla dużych temperatur ciepło dąży do wartości klasycznej $3k_B/2$. Widoczna ciągłość, ale skok pochodnej c_V miałby dowodzić 3 rzędu przemiany. Jednak mamy ustalone N i V a nie p , a więc jest to niezgodne z ideą Ehrenfesta. Z drugiej strony uzasadnienie pierwszego rzędu przemiany jest także dyskusyjne. Cząstki masowo zgromadzone w stanie podstawowym zaczną ujawniać swoje oddziaływanie (zaniedbaliśmy je na samym początku) co spowoduje modyfikację zależności termodynamicznych, np. wkład do ciśnienia może być proporcjonalny do obsadzenia stanu podstawowego na jednostkę objętości. Może (ale nie musi) to spowodować ciągłą zmianę objętości zamiast skoku do zera i przemianę drugiego lub wyższego rodzaju. Wymaga to dokładnej analizy możliwych oddziaływań, czego tutaj się nie podejmujemy. Warto także wspomnieć, że doświadczalnie używa się raczej pułapek o potencjale harmonicznym co zmienia ilościowo opis kondensacji choć główna idea pozostaje i jest to obszar aktywnych badań naukowych.

6.4 Gaz fermionów

Fermiony (statystyka Fermiego-Diraca) to cząstki o spinie $1/2$ (ogólnie także $3/2$, $n + 1/2$) o antyprzemiennych operatorach kreacji i anihilacji tj.

$$\hat{a}^2 = 0, \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a} = 0, \hat{a}^\dagger\hat{b} + \hat{b}\hat{a}^\dagger = 0, \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger = 1$$

dla stanów a i b . Z innymi operatorami są przemienne. Oznacza to że obsadzenia stanów $\hat{n}_a = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ mogą mieć wartości własne tylko 0 i 1. Ogólna postać operatora Hamiltona dla gazów nieoddziałujących jest nadal

$$\hat{H} = \sum_j \epsilon_j \hat{n}_j$$

gdzie ϵ_j jest energią własną wyznaczoną z problemu własnego jednocząstkowego. natomiast $\hat{n}$ jest operatorem liczby obsadzeń danego stanu, $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$. Ponadto liczba wszystkich obsadzeń (cząstek) $\hat{N} = \sum_j \hat{n}_j$. Stany mogą być superpozycjami tylko dla ustalonego N . Różne N można tylko dokładać jako stany mieszane. Do policzenia $pV\beta$ musimy znnowy sumować wszystkie możliwe obsadzenia niezależnie dla każdego j , ale dla fermionów jest to prostsze niż dla bozonów.

$$\sum_{n \geq 0} e^{n\beta(\mu - \epsilon)} = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}$$

Zatem z zespołu wielkiego kanonicznego

$$\ln \Xi = -\Omega\beta = pV\beta = \sum_j \ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)})$$

Łatwo policzyć także średnie liczby obsadzeń $\langle \hat{n}_j \rangle = (e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1)^{-1}$. Stosujemy wektor falowy $\vec{k}$, lub pęd $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, $\vec{k} = 2\pi(j_1/L_1, j_2/L_2, j_3/L_3)$ gdzie j przebiegają wszystkie liczby całkowite. W granicy dużej objętości sumę można zastąpić całką $\sum_j \rightarrow \int d^3j$, a miarę zamienić na pędową $\int d^3j = V \int d^3\vec{p}/(2\pi\hbar)^3$ (bo $V = L_1L_2L_3$), a więc

$$p\beta = \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon(\vec{p}))})$$

Możemy także wyznaczyć

$$\bar{N}/V = \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon(\vec{p}))})^{-1}$$

Uwaga: powinniśmy jeszcze wyniki pomnożyć przez 2 ze względu na degenerację spinu (górną i dolną), będziemy to zapisywać jako 2_s . Funkcja $\langle n_\epsilon \rangle = 1/(e^{\beta(\mu - \epsilon)} + 1)$ Przebiega od 1 do 0 w miarę zwiększania ϵ . Dla $T \rightarrow 0$ czyli $\beta \rightarrow \infty$ jest równa 1 dla $\epsilon < \mu$ i 0 w przeciwnym razie. Wtedy

$$\bar{N}/V = 2_s \int_{\epsilon < \mu} \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}$$

oraz

$$p = 2_s \int_{\epsilon < \mu} \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} (\mu - \epsilon(\vec{p}))$$

Wartość μ zależy od $\bar{N}$ i oznaczamy jako energię Fermiego $E_F = \mu(T = 0)$.

Jeśli stan opisują dodatkowe zmienne, raczej indeksowane liczbami całkowitymi, np. numer pasma (w kryształach), po nich także trzeba sumować prawą stronę. Znalezienie termodynamicznego związku podstawowego $p\beta(\beta, \mu\beta)$ sprowadza się więc to całki w której musimy znać $\epsilon(\vec{p})$. Zauważmy też, że granica klasyczna jak dla bozonów oznacza $-\mu\beta \gg 1$ czyli logarytm można rozwinąć w szereg Taylora i wziąć najniższy wyraz

$$p\beta = 2_s \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{\beta(\mu - \epsilon(\vec{p}))}$$

Oczywiście dokładną równość z przypadkiem klasycznym dostajemy tylko gdy klasycznie $H(\vec{p}) = \epsilon(\vec{p})$ (a więc np. $H = |\vec{p}|^2/2m$, $c|\vec{p}|$ lub $c\sqrt{(mc)^2 + |\vec{p}|^2}$) i mamy tylko pęd (nie ma np. spinu). W przeciwnym razie musimy pomnożyć wynik przez liczbę dostępnych konfiguracji spinu, pasm itp.

Teraz przedyskutujemy szczegółowo najważniejsze przypadki w pełni kwantowo. Technicznie przydatną wielkością jest gęstość stanów

$$g(\epsilon) = 2_s \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{p}))$$

ponieważ

$$p\beta = - \int d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 - e^{\beta(\mu - \epsilon)})$$

Dla gazu nierelatywistycznego $\epsilon(p) = |\vec{p}|^2/2m$ a stąd

$$g(\epsilon) = 2_s 2\pi (m/2\pi^2 \hbar^2)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

a dla ultrarelatywistycznego

$$g(\epsilon) = 2_s 4\pi \epsilon^2 / (2\pi\hbar c)^3$$

W niskich temperaturach duże β powoduje nagłą zmianę w okolicach $\mu \simeq \epsilon$. Wtedy

$$\ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}) \simeq \begin{cases} \beta(\mu - \epsilon) & \text{dla } \mu > \epsilon \\ 0 & \text{dla } \mu < \epsilon \end{cases}$$

co daje w granicy $T = 0$

$$p = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) (\mu - \epsilon)$$

a także

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon g(\epsilon), \quad U/V = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) \epsilon$$

Parametr μ nazywamy poziomem Fermiego E_F , poniżej niego wszystkie stany w $T = 0$ są obsadzone a powyżej puste. Jest to naturalna konsekwencja zakazu Pauliego. Cząstki chcą zajmować jak najniższe stany, ale różne. Zobaczmy jeszcze jak się zachowuje ciepło właściwe dla ustalonej objętości i liczby cząstek

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = -(k_B T^2)^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_n$$

Tymczasem

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_n &= \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\mu\beta} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mu\beta} \right)_\beta \left(\frac{\partial \mu\beta}{\partial \beta} \right)_n = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\mu\beta} - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu\beta} \right)_\beta \frac{(\partial N / \partial \beta)_{\mu\beta}}{(\partial N \partial \mu\beta)_\beta} \\ &= - \left(\frac{\partial^2 p V \beta}{\partial \beta^2} \right)_{\mu\beta} + \frac{(\partial^2 p V \beta / \partial \mu\beta \partial \beta)^2}{(\partial^2 p V \beta / \partial \mu\beta^2)_\beta} \end{aligned}$$

Korzystając z ogólnego wzoru na $p\beta$ dostajemy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p \beta}{\partial \beta^2} \right)_{\mu\beta} &= \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{\epsilon^2}{4 \cosh^2((\epsilon - \mu)\beta/2)} \\ \left(\frac{\partial^2 p \beta}{\partial \beta \partial \mu\beta} \right) &= - \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{\epsilon}{4 \cosh^2((\epsilon - \mu)\beta/2)} \\ \left(\frac{\partial^2 p \beta}{\partial \mu\beta^2} \right)_\beta &= \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{4 \cosh^2((\epsilon - \mu)\beta/2)} \end{aligned}$$

Dokonując zamiany zmiennych $x = (\epsilon - \mu)\beta/2$, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial U/V}{\partial \beta} \right)_n = 2\beta^{-3} \left(\frac{(\int dx g x \cosh^{-2} x)^2}{\int dx g \cosh^{-2} x} - \int dx g \frac{x^2}{\cosh^2 x} \right)$$

gdzie g liczymy w punkcie $\mu + 2x/\beta$. Jeśli β jest duże to g jest praktycznie stałe i całki można obliczyć, pierwsza się zeruje z nieparzystości funkcji podcałkowej a druga jest równa $\pi^2/6$ (tablice albo całka zespolona po prostych oddalonych o $i\pi$) czyli $(\partial(U/V)/\partial \beta)_n = -\pi^2 g/3\beta^3$ i ostatecznie $C_V = V k_B^2 T \pi^2 g/3$ gdzie obliczamy g dla μ . Uwaga: nie warto przeliczać tego na ciepło molowe, bo w niskich temperaturach większość fermionów jest "uśpiona" w stanach głęboko poniżej poziomu Fermiego μ i przypisywanie im aktywności cieplnej jest nieuzasadnione.

7 Mieszaniny

Założmy że układ ma wiele składników, np. różnych cząsteczek. Niech N_i , $i = 1, 2, 3, \dots$ będą liczbami cząsteczek każdego rodzaju i są globalnie zachowane. Wtedy można użyć wielkiego zespołu kanonicznego, z osobnymi potencjałami chemicznymi dla każdego rodzaju.

$$\rho = \Xi^{-1} \exp \left(\sum_i \tilde{\mu}_i N_i - \beta H \right)$$

z wielką sumą statystyczną

$$e^{pV\beta} = \Xi = \oint \exp\left(\sum_i \tilde{\mu}_i N_i - \beta H\right)$$

Jeśli energia jest sumą energii składników $H = \sum_i H_i$ to możemy zapisać

$$pV\beta = \ln \Xi = \sum_i \ln \Xi_i(\tilde{\mu}_i, \beta, V) = \sum_i p_i V\beta$$

gdzie Ξ_i jest wielką sumą statystyczną pojedynczego składnika (czystego). Daje to proste prawo dla mieszanin idealnych

$$p = \sum_i p_i$$

ale potrzebujemy jeszcze warunku na średnie liczby cząsteczek

$$\bar{N}_i = \partial \ln \Xi / \partial \tilde{\mu}_i$$

Jeśli cząsteczki są niezależne czyli $H_i = \sum_j H_i(\vec{p}_j)$ dla każdej cząsteczki (tak możemy zrobić zasadniczo w granicy klasycznej),

$$\ln \Xi_i = e^{\tilde{\mu}_i} V \int d\Gamma_1 e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}$$

gdzie Γ_1 oznacza przestrzeń jednocząstkową. Dla prostego gazu jednoatomowego $d\Gamma = d^3\vec{p}/(2\pi\hbar)^3$ i $H_1 = |\vec{p}|^2/2$, ale w przypadku czątek dwuatomowych, wirujących, trzeba rozważyć także kątową przestrzeń fazową. Mamy wtedy $\bar{N}_i = p_i V\beta$ czyli prawo gazu doskonałego. Zatem

$$pV\beta = \sum_i \bar{N}_i$$

a także mamy stałe $\mu_i(p, T) = \mu_i^0(p, T) + k_B T \ln x_i$ gdzie $x_i = \bar{N}_i/\bar{N}$ jest ułamkiem molowy (jaką część stanowią cząsteczki rodzaju i) a μ_i^0 jest potencjałem chemicznym pojedynczego składnika.

Paradoks Gibbsa. Wielki potencjał chemiczny $\Omega = -pV$ jest sumą od składników mieszaniny, ale już nie np. energia swobodna Gibbsa

$$G = \sum_i \mu_i \bar{N}_i$$

Jeśli np. weźmiemy 2 identyczne gazy doskonałe to otrzymamy

$$G\beta = \mu_i^0(p, T)\bar{N} + \sum_i \bar{N} x_i \ln(x_i)$$

czyli mamy energię swobodną mieszania (także entropię)

$$G'\beta/N = \sum_i x_i \ln x_i$$

Bierze się ona stąd, że podczas mieszania tracimy informację, którą mogliśmy wykorzystać, np. budując silnik cieplny, który umie odróżniać cząsteczki obu gazów. Uwaga: w wyjątkowych sytuacjach wzory obowiązują także dla słabych roztworów, kiedy jeden składnik nie jest gazem doskonałym. Drugi musi być na tyle rozrzedzony że jego cząsteczki zachowują się niezależnie od siebie, choć oddziałują silnie z drugim składnikiem.

7.1 Reakcje chemiczne

Podczas reakcji chemicznej atomy są przekazywane pomiędzy cząsteczkami, a więc liczba cząsteczek N_α związku chemicznego α nie jest zachowana. Zachowana jest za to całkowita liczba atomów N_a danego pierwiastka a . Zastosujemy wielki zwspół kanonicznych, formalnie wprowadzając potencjały chemiczne dla każdego pierwiastka μ_a oraz $\tilde{\mu}_a = \beta\mu_a$. Teraz rozkład statystyczny ma postać

$$p(\Gamma) = \Xi^{-1} \exp \left(\sum_{a\alpha} \tilde{\mu}_a k_{a\alpha} N_\alpha - H \right)$$

gdzie $k_{a\alpha}$ jest liczba atomów a w związku α a H jest energią. Energia może się zmienić w czasie reakcji. Zwykle możemy traktować reagujące związki jak gazy (także np. kiedy są rozpuszczone w wodzie) i wtedy energia jest sumą

$$H = \sum_{\alpha} H_{\alpha}$$

a także

$$H_{\alpha N} = \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 / 2m_{\alpha} + N E_{\alpha}$$

(czyli energia jest sumą energii kinetycznych i wewnętrznej energii cząsteczki E_{α}) a przestrzeń fazowa iloczynem

$$d\Gamma = \prod_{\alpha} d\Gamma_{\alpha}$$

Wtedy mamy

$$\ln \Xi = pV\beta = \sum_{\alpha} V e^{\tilde{\mu}_{\alpha} - \beta E_{\alpha}} (2\pi\hbar m_{\alpha}/\beta)^{3/2}$$

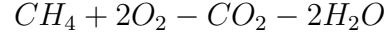
gdzie $\tilde{\mu}_{\alpha} = \sum_a \tilde{\mu}_a k_{a\alpha}$ a także

$$\bar{N}_{\alpha} = V e^{\tilde{\mu}_{\alpha} - \beta E_{\alpha}} (2\pi\hbar m_{\alpha}/\beta)^{3/2}$$

Potencjały chemiczne $\tilde{\mu}_\alpha$ nie są niezależne bo wyrażają się przez potencjały atomowe. Zwykle równanie reakcji piszemy za pomocą współczynników stechiometrycznych s_α ,

$$\sum_{\alpha} s_{\alpha} A_{\alpha} = 0$$

dla związków chemicznych A_{α} . Przykład: spalanie metanu



dla $\alpha = 1, 2, 3, 4$ przyporządkowanych odpowiednio CH_4, O_2, CO_2, H_2O daje $s_{1,2,3,4} = 1, 2, -1, -2$ oraz $k_{C\ 1,2,3,4} = 1, 0, 1, 0$, $k_{H\ 1,2,3,4} = 4, 0, 0, 2$, $k_{O\ 1,2,3,4} = 0, 2, 2, 1$. Mamy więc 3 niezależne potencjały $\tilde{\mu}_C, \tilde{\mu}_H, \tilde{\mu}_O$, a równanie reakcji daje

$$\sum_{\alpha} k_{a\alpha} s_{\alpha} = 0$$

dla wszystkich a , w naszym przykładzie

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \\ -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

a więc algebraicznie s jest jądrem k . W takim razie

$$\sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha} s_{\alpha} = \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_a k_{a\alpha} s_{\alpha} = 0$$

Dlatego $\bar{N}_{\alpha}$ nie są niezależne, ale

$$\prod_{\alpha} (\bar{N}_{\alpha}/V)^{s_{\alpha}} = K(\beta)$$

jest stałą równowagi chemicznej zależne tylko od temperatury, tutaj

$$\bar{N}_{CH_4} \bar{N}_{O_2}^2 / \bar{N}_{CO_2} \bar{N}_{H_2O}^2$$

Stała równowagi zależy od temperatury ale także od rodzaju atomów, i wiązań.

8 Drgania kryształów – teoria Debye’a

Sieć krystaliczną polega drganiom względnym, poprzez naturalne oddziaływanie wzajemne jej elementów. Oddziaływania muszą być jednak względne, tj. zależne od względnego położenia. Możemy ten ruch opisywać przez wychylenie położeń środków masy komórek elementarnych

od umownego położenia równowagi, $\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}_0$ (środek masy komórki może być zdefiniowany dość dowolnie, najlepiej aby możliwie naturalnie). Klasyczny wkład do funkcji Hamiltona (tylko ważna tutaj część!)

$$H = \sum_j |\vec{p}_j|^2/2m + \sum_{jn} V_{j-n}(\Delta\vec{u}_{jn}), \quad \Delta\vec{u}_{jn} = \vec{u}_j - \vec{u}_n$$

Dokładna postać V_l (dla $l = j - n$) jest nieistotna, istotna jest natomiast zależność od różnicy wychyleń, bo krystal może się swobodnie przesuwać jako całość. Zakładamy, że wychylenia są małe względem wymiarów komórki elementarnej, bo duże wychylenia prowadzą do utraty porządku krystalicznego – stopienia. Dlatego przybliżymy rozwijając wokół równowagi, wtedy $V \simeq A(\vec{e} \cdot \Delta\vec{u})^2/2$, gdzie $\vec{e}$ jest pewnym wektorem kierunkowym (o jednostkowej długości $|\vec{e}| = 1$). Np. dla trójwymiarowej sieci sześcienniej (komórka elementarna $l(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ gdzie l jest bokiem sześcianu) możemy uwzględnić oddziaływania wzdłuż kierunków osi, przekątnych prostopadłych do osi i przekątnych sześcianu. Następny krok to przejście do bazy falowej (szereg Fouriera)

$$\vec{u}_j = N^{-1/2} \sum_k \vec{w}_k e^{i\vec{k}\vec{r}_j}$$

tutaj $w_k = w_{-k}^*$ jest amplitudą zespoloną a N liczbą komórek (często odpowiada liczbie węzłów sieci, ale nie zawsze, np. nie w graficie). Teraz

$$H \simeq \sum_k \left[|\vec{p}_k|^2/2m + \sum_e 2A_e |\vec{e} \cdot \vec{w}_k|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r}_e/2) \right]$$

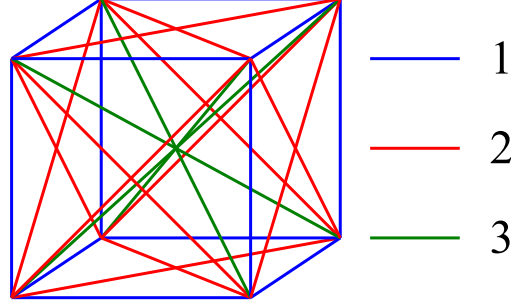
gdzie $\vec{r}_e$ jest wektorem łączącym komórki elementarne wzdłuż kierunku $\vec{e}$, $\vec{r}_e = r_e \vec{e}$ (jeśli uwzględniamy następnych sąsiadów, wtedy więcej takich wektorów ma ten sam kierunek i po wszystkich sumujemy). Uwaga: tak naprawdę musimy rozbić w_k na część rzeczywistą i urojoną i sumować po połowie k (po jednym z par $k, -k$), ale uproszczenie zapisu nie wpłynie na wynik. Istotne będą dla nas częstości drgań własnych ω_k . Otrzymujemy je rozwiązując problem własny dla macierzy $\sum_e 4A_e \vec{e}\vec{e} \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r}_e/2)$ ($\vec{e}\vec{e}$ jest macierzą iloczynów składowych e) której wartości własne $\lambda = m\omega^2$. Dla małych k możemy rowinać $\sin$ i dostajemy

$$H \simeq \sum_k \left[|\vec{p}_k|^2/2m + \sum_e A_e |\vec{e} \cdot \vec{w}_k|^2 (\vec{k} \cdot \vec{r}_e)^2/2 \right]$$

W ogólności drugi wyraz można zapisać $\vec{w}\vec{w}^* : \check{A} : \vec{k}\vec{k}/2$ gdzie $\check{A}$ jest tensorem 4 rzędu (ma $3^4 = 81$ składowych A_{abcd} , ale jest symetryczny $A_{abcd} = A_{bacd} = A_{abdc}$ i także zwykle $= A_{acbd}$). Jego dokładna postać nie ma znaczenia w teorii Debye’a, ale warto spojrzeć na przypadek izotropowy tj.

$$\sum_e A_e |\vec{e} \cdot \vec{w}|^2 (\vec{k} \cdot \vec{r}_e)^2 = \alpha_1 k^2 |\vec{w}|^2 + \alpha_2 |\vec{k} \cdot \vec{w}|^2 = \alpha_1 |\vec{k} \times \vec{w}|^2 + (\alpha_1 + \alpha_2) |\vec{k} \cdot \vec{w}|^2$$

wtedy $\alpha_2 = mc_L^2$ oraz $\alpha_1 + \alpha_2 = mc_T^2$ gdzie $c_{L,T}$ to prędkości fali (dźwiękowej) spolaryzowanej wzdłuż kierunku przemieszczania się (L – podłużna) oraz prostopadłe (T – 2 transwersalne). Falowość wiąże się z częstotliwością drgań własnych liniowo zależną od k , tj. $\omega = c|k|$. Prędkości c_L i c_T mogą być zupełnie różne. Przypadek izotropowy można otrzymać np. dla sieci przestrzennej, definiując A_1 wzdłuż osi, A_2 – przekątnych prostopadłych do osi i A_3 – przekątnych sześcianu (rysunek). Wtedy ten przypadek otrzymujemy dla $A_1 = A_2 + 8A_3/3$, $\alpha_1 = l^2(A_2 + 4A_3/3)$, $\alpha_2 = l^2(2A_2 + 8A_3/3)$, a więc $c_T^2 = l^2(A_2 + 4A_3/3)/m$, $c_L^2 = l^2(3A_2 + 4A_3)/m$.



Możemy wreszcie przystąpić do obliczania energii swobodnej. W przypadku klasycznym

$$\beta F = \sum_{k,a} \ln(\beta \omega_{ka} \hbar)$$

gdzie sumujemy dodatkowo po indeksie wartości własnej a (po 3 na każde k) Stąd też $U = \partial \beta F / \partial \beta = 3Nk_B T$ oraz $c_V = 3k_B$ bo liczba drgań jest równa liczbie zmiennych niezależnych ($3N$). Jest to charakterystyczny klasyczny wynik, który można interpretować zasadą ekwipartycji energii ($k_B/2$ na każdy "stopień swobody", tutaj po 1 "kinetycznym" i 1 "potencjalnym" na każdy z 3 wymiarów, w sumie 6). Kwantowo z kolei

$$\beta F = \sum_{k,a} \ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega_{ka}/2))$$

Trzeba zaznaczyć, że dość beztrzesko przełożyliśmy klasyczną funkcję Hamiltona na kwantowy operator, chociaż zmienne u wcale nie są fundamentalnym polem, kiedy mielibyśmy pełne prawo tak zrobić. Okazuje się że można tak robić dla niefundamentalnych zmiennych, jest to tzw. kwantowanie kanoniczne, o ile rozpatrywane zmienne można wydzielić jako operujące w zakresie znacznie niższych energii od innych lub są w inny sposób niezależne od pozostałych w rozpatrywanym zakresie energii (w fizyce statystycznej skalę istotnych energii wyznacza $k_B T$)

Teraz

$$U = \sum_{k,a} \coth(\beta \hbar \omega_{ka}/2) \hbar \omega_{ka}/2 = \sum_{k,a} \hbar \omega_{ka} (1/2 + (e^{\beta \hbar \omega_{ka}} - 1)^{-1})$$

Pierwszy wyraz to tzw. energia próżni. Drugi wyraz to część zależna od temperatury, ma tę samą postać co dla bozonów przy $\mu = 0$. Nie jest to przypadek, bo bozonami są tu kwanty drgań, tzw. fonony (bo związane z falami dźwiękowymi, podczas gdy fotony są związane z falami

światłnymi), także o niezachowanej liczbie. Granica klasyczna oznacza teraz jednak tylko małe β , bo stale $z = e^{\mu\beta} = 1$. Tak jak w przypadku gazów, wygodnie jest przejść do granicy dużej objętości, wtedy $\sum_k \rightarrow V \oint d^3k / (2\pi)^3$. Tym razem całka jest po skończonym zakresie k (co wyraźnie zaznaczyliśmy), bo w krystalach ograniczamy się do jednej strefy Brillouina (patrz część 8.1). Ogólnie $(2\pi)^{-3} \oint d^3k = n$ (koncentracja komórek elementarnych) bo liczba k jest równa liczbie komórek elementarnych N . Wprowadzimy także gęstość częstości

$$g(\omega) = \sum_a \oint \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_{ka})$$

Jest ona unormowana, $\int d\omega g(\omega) = 3n$ (po 3 drgania na każde k a odpowiednio więcej gdy krystały są wieloatmowe, musi się zgadzać liczba stopni swobody) oraz

$$\frac{\beta F}{V} = \int d\omega g(\omega) \ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)), \quad \frac{U}{V} = \int d\omega g(\omega) \hbar \omega (1/2 + (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1})$$

W wysokich temperaturach otrzymujemy oczywiście zachowanie klasyczne, za to w niskich ważne będą tylko małe energie, dla których znajdziemy w przybliżeniu $g(\omega)$. Niech $\vec{k} = k\vec{e}_k$ gdzie $\vec{e}_k$ jest kierunkiem $\vec{k}$. Dla każdego k możemy napisać macierz

$$\hat{D}(\vec{e}_k) = \check{A} : \vec{e}_k \vec{e}_k / m = \sum_e A_e \vec{e} (\vec{e}_k \cdot \vec{r}_e)^2 / m$$

której 3 wartości własne są kwadratami prędkości dźwięku, można zatem napisać $\hat{D} = \hat{C}^2$ gdzie $\hat{C}$ jest macierzą prędkości dźwięku o wartościach własnych $c_a(\vec{e}_k)$ ($a = 1, 2, 3$) Mamy $\omega_{ka} = kc_a(\vec{e}_k)$ a więc

$$g(\omega) \simeq \omega^2 \int \frac{d^2\vec{e}_k}{(2\pi)^3} \sum_a c_a^{-3}(\vec{e}_k)$$

ostatnią sumę można także zapisać $\text{Tr} \hat{C}^{-3} = \text{Tr} \hat{D}^{-3/2}$. W przypadku izotropowym $\sum_a c_a^{-3} = c_L^{-3} + 2c_T^{-3}$ i $g(\omega) = \omega^2 (c_L^{-3} + 2c_T^{-3}) / 2\pi^2$, jednak w każdym przypadku możemy napisać $g(\omega) = \alpha \omega^2$, gdzie α jest pewną stałą. Zatem w niskich temperaturach

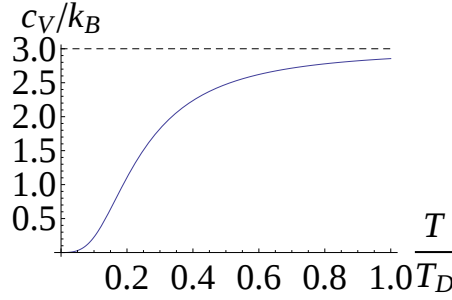
$$\frac{U}{V} \simeq \frac{U_0}{V} + \hbar \alpha \int d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{U_0}{V} + \pi^4 (k_B T)^4 \alpha / 15 \hbar^3$$

oraz $c_V \simeq 4\pi^4 \alpha k_B^4 T^3 / 15 \hbar^3$. Jest to charakterystyczne kwantowe zachowanie ciepła właściwego w niskich temperaturach $\sim T^3$. W wysokich otrzymamy klasyczne wyniki (co ważne, kompensuje się U_0). Często interpoluje się zachowanie c_V w pośrednich temperaturach, upraszczając $g = \alpha \omega^2$ dla $\omega < \omega_D$ a zero powyżej ω_D (jest to drastyczne uproszczenie, nawet nie przybliżenie, bo dla dużych częstości g zachowuje się zupełnie inaczej, ale faktycznie maleje do zera). Częstość Debye’a ω_D wyznacza się z normalizacji g , czyli $\omega_D = (9n/\alpha)^{1/3}$. Częstość ta powinna mniej więcej odpowiadać maksymalnej częstości drgań (pamiętamy, że takie ograniczenie istnieje bo

ω zmienia się w sposób ciągły w obszarze zwartej strefy Brillouina). Można też zdefiniować temperaturę Debye’a $T_D = \hbar\omega_D/k_B$, która może być traktowana jako umowna granica między zachowaniem klasycznym i kwantowym. W takim uproszczeniu

$$u = U/V \simeq u_0 + 9k_B T (T/T_D)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

Wynik można wyrazić przez kombinację polilogarytmów (nie będziemy tego wypisywać). Ostatecznie wykres c_V wygląda następująco:



Drgania sieci mają także znacznie przy topnieniu – utracie uporządkowania krystalicznego. Z opisu drgań wyłączyliśmy jednostajne przesuwanie krystalu. Można się obawiać, że drgania o niskich częstościach doprowadzą do rozchwiania kryształu i utratę porządku. Warunkiem "bezpieczeństwa" kryształu, tzw. kryterium Lindemanna, jest nierówność

$$\langle |\vec{u}|^2 \rangle = N^{-1} \sum_j \langle |\vec{u}_j|^2 \rangle \ll l^2$$

gdzie l jest wymiarem komórki elementarnej. Oznacza to, że wychylenia są małe w porównaniu z rozmiarami komórek, czyli zasadniczo tkwią w miejscu; często po prawej stronie dopisuje się tzw. czynnik Lindemanna – umowną bezwymiarową liczbę mniejszą od 1. Wykorzystując otrzymany wcześniej rozkład kanoniczny można to wyrazić

$$\langle |\vec{u}|^2 \rangle = N^{-1} \sum_{kb} \langle |\hat{w}_{kb}|^2 \rangle = (3/2)n^{-1} \int d\omega g(\omega) (\hbar/m\omega) (1/2 + (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1})$$

Tutaj skorzystaliśmy z rozkładu operatora położenia na drgania własne

$$\hat{w}_{kb} = \vec{e}_{kb} (\hat{a}_{kb} + \hat{a}_{kb}^\dagger) \sqrt{\hbar/2m\omega_{kb}}$$

a więc

$$\langle |\vec{w}_{kb}|^2 \rangle = \langle (\hat{n}_{kb} + 1/2) \rangle (\hbar/m\omega_k)$$

jeśli uprościmy model do niezależnych drgań w kierunkach $b = xyz$.

Kluczem do stabilności jest zachowanie dla małych ω , ponieważ w skończonych temperaturach g konkuruje z $1/m\omega^2$. Dlatego kryształy 1-wymiarowe nie są stabilne, 2-wymiarowe tylko w

zerowej temperaturze a w pełni stabilne dopiero 3-wymiarowe, bo wtedy $g \sim \omega^2$ daje skończoną prawą stronę. Niestabilność objawia się rosnącą liczbą defektów sieci, które w końcu niszczą cały porządek. W 3 wymiarach w granicy klasycznej

$$\langle |\vec{u}|^2 \rangle \simeq k_B T \int d\omega g(\omega) / mn\omega^2$$

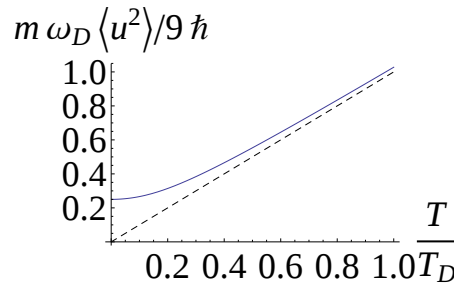
a w kwantowej (niskie temperatury)

$$\langle |\vec{u}|^2 \rangle \simeq \int d\omega g(\omega) \hbar / 2mn\omega$$

(jak widać w zerowej temperaturze drgania wcale nie zamierają). Z kolei uproszczeniu przez częstość Debye’a:

$$\langle |\vec{u}|^2 \rangle \simeq (9\hbar/m\omega_D)(T/T_D)^2 \int_0^{T_D/T} dx x(1/2 + (e^x - 1)^{-1})$$

co daje w wysokich temperaturach $9k_B T/m\omega_D^2$ a w niskich temperaturach $9\hbar/4m\omega_D$ a ogólnie:



8.1 Kryształy – twierdzenie Blocha

Jeśli operator Hamiltona nie zmienia się przy pewnych przesunięciach tj. $H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{a})$ (najczęściej stosujemy to przypadku jednocząstkowego, ale idea jest całkiem ogólna), to można go zdiagonalizować względnie z tymi przesunięciami, tj. stan własny $|\psi\rangle = \int d^3r \psi(\vec{r})|\vec{r}\rangle$ ma własność $\psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\phi} \psi(\vec{r})$. Przyjmuje się konwencję falową, tj. $\phi = \vec{k} \cdot \vec{a}$. Widać, że $\vec{k}$ ma ograniczony zakres do $\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi$, bo potem ϕ się powtarza. W trójwymiarowym kryształe mamy trzy wektory $\vec{a}_j$, $j = 1, 2, 3$, rozpinające równoległoscian, komórkę elementarną. Nakłada to ograniczenie na $\vec{k}$, które są zamknięte w komórce elementarnej sieci odwrotnej rozpiętej przez $\vec{k}_j$ zadanej przez $\vec{k}_j \cdot \vec{a}_m = 2\pi\delta_{jm}$. Wektory $\vec{k}_j$ mają wartości $\vec{k}_1 = 2\pi\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 / (\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3))$ a pozostałe cyklicznie ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$) lub macierzowo $(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3)^T = 2\pi(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)^{-1}$. Komórka sieci odwrotnej to tzw. pojedyncza strefa Brillouina. Licząc stany własne zawsze ograniczamy się do niej, aby nie liczyć stanów wielokrotnie. Wartość własna H staje się wtedy funkcją $E(\vec{k})$. Widać więc, że stany własne można pogrupować w tzw. pasma, w każdym z nich w

sposób ciągły zmieniamy $\vec{k}$ a więc i E . Dla każdego pasma E musi mieć ograniczony zakres. Dla różnych pasm przedziały E mogą zachodzić na siebie. Może się zdarzyć, że żadne pasmo nie osiąga pewnej energii, wtedy mamy do czynienia z przerwą energetyczną, co ma kolosalne znaczenie w elektronice. Ze względu na szczególne dodatkowe symetrie bądź ważne zastosowania w opisie pasm i komórek wprowadza się liczne konwencje oznaczeniowe, których nie będziemy tu dyskutować.