
Kurs Start 2

Fizyka Statystyczna

Adam Bednorz

2014



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Spis treści

1	Opis termodynamiczny	4
1.1	Zasady termodynamiki	5
1.2	Podstawowe równania	6
2	Różniczki	7
2.1	Czynnik całkujący	7
2.2	Zamiana zmiennych	8
3	Potencjały termodynamiczne	8
3.1	Potencjał chemiczny	9
3.2	Potencjał Ω	10
3.3	Potencjały a rezerwuary	10
4	Warunki stabilności	10
5	Przemiany fazowe	12
5.1	Reguła faz Gibbsa	13
5.2	Stany metatrwałe	13
5.3	Równanie Clausiusa-Clapeyrona	14
5.4	Punkt krytyczny	14
6	Przykłady	14
6.1	Ciepła właściwe a ściśliwości	14
6.2	Przydatne tożsamości	16
6.3	Gaz doskonały	17
6.4	Gaz van der Waalsa	17
6.5	Napięcie powierzchniowe	21
6.6	Gaz fotonów	22
6.7	Guma	22
6.8	Magnetyk	22
6.9	Silniki cieplne	23
6.10	Proces Joule'a-Thomsona	23
6.11	Mieszanki	24
6.12	Reakcje chemiczne	25
6.13	Roztwory	26
6.14	Nadprzewodnictwo	26
7	Mechanika klasyczna	28



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

7.1	Przestrzeń fazowa	28
7.2	Ewolucja i nawiasy Poissona	29
8	Mechanika kwantowa	30
9	Entropia statystyczna i zasada maksimum	31
9.1	Rozkłady	33
10	Przykłady klasyczne	34
10.1	Jednoatomowy gaz doskonały (nierelatywistyczny)	34
10.2	Gaz doskonały cząsteczek	35
10.3	Twierdzenie Gibbsa	36
10.4	Gaz ultrarelatywistyczny	37
10.5	Gaz relatywistyczny	37
10.6	Oscylator harmoniczny	37
10.7	Twierdzenie Bohra-van Leeuwen	38
10.8	Gaz Tonksa	38
11	Przykłady kwantowe	38
11.1	Model dwupoziomowy	38
11.2	Oscylator harmoniczny	39
11.3	Kwantowe gazy doskonałe	40
11.4	Gazy kwantowe w niskich temperaturach	42
11.5	Kwantowe twierdzenie Gibbsa	47
11.6	Drgania kryształów – teoria Debye’a	47
11.7	Paramagnetyzm	52
11.8	Model Isinga	52
12	Fundamenty fizyczne	55
12.1	Najważniejsze funkcje Lagrange’a i Hamiltona	55
12.2	Kwantowanie metodą całek po trajektoriach	57
12.3	Klasyczny i kwantowy oscylator harmoniczny	57
12.4	Pola kwantowe	58
12.5	Kryształy – twierdzenie Blocha	61
12.6	Spin	61
13	Uzupełnienia matematyczne	62
13.1	Dystrybucje specjalne	62
13.2	Pochodna funkcjonalna	62
13.3	Przestrzeń wektorowa	63
13.4	Szereg Taylora	64
13.5	Całka Gaussa	64
13.6	Silnia i Gamma	64
13.7	Kula n -wymiarowa	65
13.8	Funkcje zespolone	65
13.9	Transformata Fouriera	66
13.10	Ekstrema związane	66



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

13.11	Formalizm macierzowy i operatorowy	66
13.12	Formy symplektyczne	68
14	Rozkłady prawdopodobieństwa	69
14.1	Naturalne	70
14.2	Ciągłe	70
15	Notacja	71



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Termodynamika

1 Opis termodynamiczny

Parametry stanu układu w danej chwili czasu:

- ekstensywne (ogólnie oznaczymy jako X_i) – proporcjonalne do rozmiaru, np. U – energia (wewnętrzna), V – objętość, N – liczba moli, N_i (wiele składników), q – ładunek, \mathcal{M} – magnetyzacja
- intensywne – niezależne od wielkości układu, np. p – ciśnienie, $n = N/V$ – koncentracja, T – temperatura (bezwzględna), μ – potencjał chemiczny

Nie wszystkie parametry muszą być niezależne. Funkcja stanu – funkcja kompletu parametrów układu w danej chwili czasu. Wyróżniamy parametry ekstensywne zachowane – stałe globalne: U , V , N , N_i (jeśli nie ma zmian chemicznych), q . Uwaga: \mathcal{M} jest zachowana tylko w przybliżeniu, niezachowanie jest istotne w diamagnetyzmie. Układ można dzielić na podukłady (np. $A + B + C$, opisywanych różnymi kompletami parametrów (np. U_X, V_X, N_X , $X = A, B, C$). Podukład sam jest układem. Układ jest jednorodny, jeśli każdy podukład różni się od całego układu tylko rozmiarem (tj. ma te same parametry intensywne, a ekstensywne różnią się o wspólny czynnik). Przeważnie rozpatrujemy układ jako skończony zbiór podukładów jednorodnych (wyjątki: w polu grawitacyjnym, elektrycznym itp.). Podukłady są rozdzielone wzajemnie ściankami, 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. Układ izolowany – zmiany niemożliwe, układ zamknięty – zmiany liczby moli niemożliwe. Układ skończony – o skończonych parametrach ekstensywnych (przeciwieństwo: układ nieskończony). Rezerwuar – układ nieskończony o skończonych parametrach intensywnych. Stan stacjonarny – nie zmienia się w czasie. Stan równowagowy – stacjonarny bez przepływów (dla układów izolowanych skończony



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

stacjonarny = równowagowy). Przepływ stacjonarny może być realizowany jako ciągły przyrost (nieskończonego) parametru ekstensywnego rezerwuaru (w nieskończonej granicy). Proces pseudostatyczny – ciąg stanów równowagowych (przykład: balon z małą dziurką, w praktyce procesy dostatecznie powolne), kwazistatyczny – pseudostatyczny odwracalny w czasie. Proces adiabatyczny – w układzie otoczonym ścianką adiabatyczną, energia może zmieniać się wyłącznie przez pracę.

1.1 Zasady termodynamiki

Zerowa

Równowaga pomiędzy podukładami, w stanie równowagowym – relacja równoważności. Termiczna – kiedy możliwa jest wymiana energii; mechaniczna – wymiana objętości; chemiczna – wymiana moli.

Pierwsza

$Q = \Delta U - W$ lub $\dot{d}Q = dU - \dot{d}W$, gdzie Q – ciepło dostarczone do układu, W praca nad układem.

Druga

Istnieje ekstensywna funkcja stanu, entropia S , addytywna ($S = S_A + S_B$ dla układu $A + B$), która nie maleje w układach izolowanych, pozostaje stała w procesach odwracalnych w czasie (nadal układ izolowany) i dąży do maksimum (które 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. Stąd definicja temperatury bezwzględnej T : $1/T = \partial S/\partial U$ (przy ustalonych pozostałych parametrach ekstensywnych zachowanych). Stąd $\dot{d}Q = TdS$ w procesach pseudostatycznych. Temperatura empiryczna τ – ściśle monotoniczna funkcja T . Warunek równowagi pomiędzy podukładami z 2. zasady to równość $(\partial S/\partial X_i)$ dla parametru ekstensywnego zachowanego X_i , którego wymiana jest możliwa.

Trzecia

$S(T = 0) = 0$ 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. Czasem mimo jednorodności potencjałów zewnętrznych układ samoistnie dzieli się na podukłady, fazy (np. ciekła i gazowa),



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

i jest niejednorodny jako całość (pojedyncze fazy są jednorodne). Fazy umownie są rozdzielone ściankami, dopuszczającymi zmiany każdej wielkości zachowanej. Jeśli potencjał zewnętrzny (np. grawitacyjny) nie jest stały to układ w ogóle przestaje być jednorodny.

1.2 Podstawowe równania

Związki podstawowe

Relacje dające **pełną** informację o układzie, np. $S(U, V, N)$ lub $U(S, V, N)$ (ogólnie S jako funkcja kompletu parametrów ekstensywnych). Także potencjały otrzymane w wyniku transformacji Legendre'a, np. $F(T, V, N)$, $G(T, p, N)$ (patrz część 3).

Równania stanu

Relacje dające **częściową** informację o układzie, np. $p(T, V, N)$ (przykład: równanie stanu gazu doskonałego $pV = NRT$) lub $p(U, V, N)$.

Różniczka pracy

Infinitezymalna (bardzo mała) praca nad układem:

- mechaniczna $dW = -pdV$ (czyli $dU = TdS - pdV$ oraz $dS = (1/T)dU + (p/T)dV$). Uwaga: ciśnienie p jest zasadniczo określone jednoznacznie w układach jednorodnych co można w dobrym przybliżeniu rozciągnąć na prawie jednorodne, np. powietrze w atmosferze lub woda w morzu powoli zmienia ciśnienie z wysokością/głębokością.
- magnetyczna $dW = \vec{B} \cdot d\vec{M}$ (często upraszczamy $\vec{M} = MV$ oraz $dW = BdM$), \vec{B} – zewnętrzne pole magnetyczne, $\vec{M} = \int d^3r \vec{M}$ – magnetyzacja. Wyprowadzenie (na poziomie fundamentalnym jest przybliżone, ze względu na fluktuacje próżni kwantowej, co ma znaczenie w diamagnetyzmie): Praca nad magnetykiem (można wyprowadzić ze wzoru na siłę Lorentza $\vec{F} = -\vec{B} \times \vec{I}L$) $W = \Delta \int d^3r \vec{j}_0 \cdot \vec{A}$, gdzie $\nabla \times \vec{A} = \vec{B}$. Z prawa Faradaya $\vec{j}_0 = \nabla \times \vec{B}_0 / \mu_0$, ale $\vec{B}_0 = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ oraz $\vec{j} = \nabla \times \vec{H} = 0$ (brak prądów makroskopowych) czyli $\vec{j}_0 = \nabla \times \vec{M}$. Operator ∇ można przerzucić na \vec{A} , ale znak nie ulega zmianie, z powodu antysymetrii iloczynu wektorowego \times , czyli $W = \Delta \int d^3r \vec{M} \cdot \vec{B}$. Magnetyzmu nie daje się wyjaśnić klasycznie (twierdzenie Bohra-van Leeuwen).

Inne definicje

Ciepło właściwe $C_x = (\partial Q / \partial T)_x = T(\partial S / \partial T)_x$ (molowe $c = C/N$), ścisłość $\kappa_x = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_x$, rozszerzalność $\alpha_x = V^{-1}(\partial V / \partial T)_x$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2 Różniczki

Różniczka zupełna, dla $f(x, y, z)$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

gdzie $(\partial/\partial x)_{y,z}$ oznacza pochodną po x przy ustalonych y, z . Będziemy opuszczać bądź upraszczać oznaczenie ustalonych zmiennych, jeśli będzie to czytelne. Ogólniej dla $f(x_1, \dots, x_n)$:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

(ustalone są pozostałe x_j dla $j \neq i$). Równość pochodnych krzyżowych $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j = \partial^2 f / \partial x_j \partial x_i$. Różniczka

$$d\omega = a_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + a_n(x_1, \dots, x_n) dx_n$$

jest zamknięta, jeśli $\partial a_i / \partial x_j = \partial a_j / \partial x_i$. Różniczka zamknięta jest zupełna na zbiorze jednorodnym (bez dziur). Kontrprzykład

$$d\phi = \frac{x dy - y dx}{x^2 + y^2}, \quad x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi$$

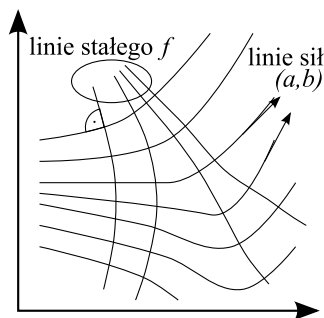
ponieważ kąt ϕ rośnie o 2π obchodząc środek dookoła.

2.1 Czynniki całkujący

Forma 2-wymiarowa $a(x, y)dx + b(x, y)dy$ posiada czynnik całkujący $\lambda(x, y)$ (poza punktami $a = b = 0$), taki że $\lambda(ax + by) = df$. Funkcję f znajduje się jako stałą dowolną z rozwiązania $y(x, f)$ równania

$$dy/dx = -a/b$$

Na rysunku można wykreślić linie stałego f jako prostopadłe do linii sił (a, b) .



Dla 3-wymiarowych form nie zawsze jest czynnik całkujący, kontrprzykład

$$z dx + dy + dz$$

Jeśli λ jest czynnikiem całkującym to $\partial \lambda / \partial z = \partial \lambda / \partial y$ oraz $z \partial \lambda / \partial y = \partial \lambda / \partial x$ i $z \partial \lambda / \partial z + \lambda = \partial \lambda / \partial x$. Zatem $\lambda = 0$.



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2.2 Zamiana zmiennych

Zamiana zmiennych $x_i(y_1, \dots, y_n)$, $i = 1, \dots, n$:

$$M(x \rightarrow y) = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial y_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_n}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{pmatrix}$$

(pochodne przy ustalonych y) czyli $M_{ij}(x \rightarrow y) = \partial x_i / \partial y_j$. Zamiana ma sens tylko gdy jacobian $\det M \neq 0$. Łatwo składać przekształcenia metodą mnożenia macierzy, np. $M(x \rightarrow z) = M(x \rightarrow y)M(y \rightarrow z)$ a także $\partial y_i / \partial x_j = M_{ij}^{-1}$ (element macierzy odwrotnej, a nie odwrotność elementu macierzy!). Stąd wynikają ważne wzory na pochodne złożone i uwikłane

a)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1}$$

b)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z$$

c)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u$$

d)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

e)

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \sum_i \left(\frac{\partial x}{\partial y_i}\right)_y \frac{\partial y_i}{\partial z}$$

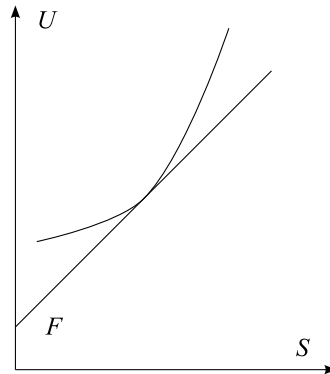
3 Potencjały termodynamiczne

Za pomocą tzw. transformacji Legendre'a z U ($dU = TdS - pdV + \dots$) konstruuje się potencjały $F(T, V, \dots) = U - TS$ (energia swobodna Helmholtza), $G(T, p, \dots) = U - TS + pV$ (energia/entalpia swobodna Gibbsa), $H(S, p, \dots) = U + pV$ (entalpia). Stąd mamy różniczki $dF = -SdT - pdV + \dots$, $dG = -SdT + Vdp + \dots$, $dH = TdS + Vdp + \dots$. Transformując S ($dS = (1/T)dU + (p/T)dV + \dots$) dostajemy np. $(-F/T)(1/T, V, \dots)$ i $(-G/T)(1/T, p/T)$, oraz $d(-F/T) = -Ud(1/T) + (p/T)dV + \dots$, $d(-G/T) = -Ud(1/T) - Vd(p/T) + \dots$. Transformacja Legendre'a polega na zastąpieniu zmiennej (tu ekstensywnej) przez pochodną funkcji



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

po niej i odjęciu ich iloczynu. Jest ona jednoznaczna dla funkcji wklęsłych lub wypukłych, a takimi są – o czym przekonamy się później z tzw. warunków stabilności (część 3)– $S(U, V, \dots)$ i $U(S, V, \dots)$ (dla $T \geq 0$), patrz rysunek.



Ogólniej jeśli $U(X)$ oraz $P_i = \partial U / \partial X_i$ to $F(P_1, \dots, P_k, X_{k+1}, \dots) = U - \sum_{i=1}^k P_i X_i$ oraz $dF = -\sum_{i=1}^k X_i dP_i + \sum_{i>k} P_i dX_i$. Analogicznie dla S , wtedy $\tilde{P}_i = \partial S / \partial X_i$. Transformacja Legendre'a jest odwracalna, tj. $U = F + \sum_{i=1}^k P_i X_i$, gdzie $X_i = -\partial F / \partial P_i$, np. $U = F + ST$, $S = -\partial F / \partial T$. Dlatego potencjały termodynamiczne jako transformacje Legendre'a są także związkami podstawowymi.

3.1 Potencjał chemiczny

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

Relacja Gibbsa-Duhema, z ekstensywności $U(X)$ wynika (tylko dla kompletu parametrów ekstensywnych!)

$$U = \sum_i P_i X_i, \quad \sum_i X_i dP_i = 0$$

Dla gazu jednoskładnikowego

$$U = TS - pV + \mu N, \quad d\mu = -sdT + vdp$$

dla $s = S/N$, $v = V/N$ lub $G = \mu N$. Więcej składników

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i, \quad -SdT + Vdp = \sum_i N_i d\mu_i$$

Podobnie dla S mamy

$$ud(1/T) + vd(p/T) = d(\mu/T), \quad Ud(1/T) + Vd(p/T) = \sum_i N_i d(\mu_i/T)$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3.2 Potencjał Ω

$$\Omega(V, T, \mu_1, \dots) = -pV, \quad \Omega(V, T, \mu) = U - TS - \mu N \quad (1 \text{ składnik})$$

lub $(-\Omega/T)(V, 1/T, \dots) = pV/T, \quad (-\Omega/T)(V, 1/T, \mu/T) = S - U/T + \mu N/T$ dla 1. składnika.

3.3 Potencjały a rezerwuary

Potencjały termodynamiczne pozwalają na wykorzystanie 2. zasady termodynamiki w przypadku układu w kontakcie z rezerwuarem o ustalonych parametrach \tilde{P}_i . Wtedy wystarczy maksymalizować $S - \sum_i \tilde{P}_i X_i$, bo część $\sum_i \tilde{P}_i X_i$ nie zmienia się, co wynika z równości \tilde{P}_i dla układu i rezerwuaru, ekstensywności X_i (nie zmienia się łącznie w układzie i rezerwuarze) i faktu, że rezerwuar jest na tyle duży, że \tilde{P}_i nie zmienia się. Dlatego możemy maksymalizować $-F/T$ w kontakcie termicznym (tj. ścianka dzieląca jest diatermiczna) przy ustalonej temperaturze lub $-G/T$ w kontakcie mechaniczno-termicznym (ścianka diatermiczna ruchoma). Dla $T > 0$ jest to równoważne minimalizacji F lub G . Dla ścianek diatermicznych, możemy równoważnie minimalizować transformaty Legendre'a $U(X)$ ale tylko potencjały ustalające $P_S = \partial U / \partial S = T$ (np. F lub G). Uwaga: minimalizacja samego $U(X)$ lub potencjałów bez transformacji S na T jest niejednoznaczna, bo S nie jest ogólnie stałą ruchu i trzeba by zapewnić kwazistatyczność (odwracalność) i odbiór energii przez pracę, co wymagałoby dodatkowego opisu.

4 Warunki stabilności

Dla jednorodnego układu w równowadze 2. zasada termodynamiki narzuca warunek maksimum entropii, czyli nie może dojść do utraty jednorodności. Zatem wirtualny podział na 2 podukłady nie może spowodować zmian w układzie, czyli entropia całości musi być w maksymalna. Podzielmy układ na 2. równe części A i B i obliczmy zmianę entropii

$$dS = \sum_i \frac{\partial S_A}{\partial X_{iA}} dX_{iA} + \sum_{ij} \frac{\partial^2 S_A}{2\partial X_{iA} \partial X_{jA}} dX_{iA} dX_{jA} + A \leftrightarrow B$$

Części są w równowadze ze sobą (równe pierwsze pochodne) oraz $dX_A + dX_B = 0$ (zachowanie) stąd wypadają wyrazy pierwszego rzędu, a drugiego rzędu są równe (bo układy są równe), czyli

$$dS = \sum_{ij} \frac{\partial^2 S_A}{\partial X_{iA} \partial X_{jA}} dX_{iA} dX_{jA}$$

Ponieważ podukład A jest dowolnie wybrany więc maksimum oznacza że $dS \leq 0$ czyli macierz \hat{S} , $S_{ij} = \partial^2 S / \partial X_i \partial X_j$ musi być ujemnie określona, tj. $v^T \hat{S} v = \sum_{ij} v_i S_{ij} v_j \leq 0$ dla dowolnego wektora v (T – transpozycja). Jest to równoważne z wklęsłością S (odwrotna nierówność: dodatnio określona macierz 2. pochodnych = funkcja wypukła). Będziemy dla uproszczenia stosować oznaczenia $S_i = \partial S / \partial X_i$, i podobnie dla U zamiast S . Pokażemy, że U jest funkcją



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

wypukłą, o ile $T \geq 0$. Intuicyjnie widać to na rysunku w części 2, jeśli $S(U, \dots)$ jest wklęsła to $U(S)$ jest wypukła. Ścisły dowód wymaga operacji różniczkowych. Niech $U(S, X_1, \dots)$ ma pochodne $U_S = \partial U / \partial S$ oraz $U_i = (\partial U / \partial X_i)_S$, i analogicznie $S(U, X_1, \dots)$, drugie pochodne $U_{S_i} = \partial^2 U / \partial S \partial X_i$ i $U_{SS} = \partial^2 S / \partial S^2$ i analogicznie dla S . Zatem $U_S = 1/S_U$. Poza tym $\partial / \partial S = (1/S_U) \partial / \partial U$ oraz

$$\left(\frac{\partial}{\partial X_i} \right)_U = \left(\frac{\partial}{\partial X_i} \right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_U S_U^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial U} \right)$$

Stąd $U_i = -S_i/S_U$ oraz

$$U_{SS} = -S_{UU}/S_U^3, \quad U_{S_i} = -S_{U_i}/S_U^2 + S_{UU}S_i/S_U^3,$$

$$U_{ij} = -S_{ij}/S_U + S_i S_{U_j}/S_U^2 + S_j S_{U_i}/S_U^2 - S_i S_j S_{UU}/S_U^3$$

Zauważmy, że $\sum_{ij} v_i U_{ij} v_j = -\sum_{ij} w_i S_{ij} w_j / S_U$, jeśli $S_U w_U = v_u - \sum_{i>0} S_i v_i$, $w_i = v_i$ dla $i > 0$, a więc macierz \hat{U} jest dodatnio określona jeśli \hat{S} – ujemnie oraz $S_U = 1/T > 0$, czyli U jest wypukła dla $T > 0$.

Potencjały termodynamiczne z transformacji Legendre'a $F(\dots, P_k, X_{k+1}, \dots)$ są wklęsłe dla P a wypukłe dla X (więc w całości są siodłowe). Dość łatwo pokazać wklęsłość względem P , mamy bowiem $\partial F / \partial P_i = -X_i$. macierz $A_{ij} = (\partial X_i / \partial P_j)_P$ jest odwrotna do macierzy $A_{ij}^{-1} = (\partial P_i / \partial X_j)_X = U_{ij}$ (patrz część 2). Skoro \hat{U} jest dodatnio określona to \hat{U}^{-1} również (wystarczy wziąć $w = \hat{U}^{-1}v$), a stąd $F(P)$ jest wklęsła. [Uwaga, zakładamy ścisłą dodatnią określoność tj. tylko na zerowych wektorach dostajemy zero. Jeśli istnieje $v \neq 0$, takie że $\hat{U}v = 0$ to w (tylko) tym punkcie nie da się przeprowadzić transformacji Legendre'a w sposób odwracalny i różniczkowalny, na szczęście takie sytuacje w praktyce mogą wystąpić jedynie punktowo] Wypukłość względem X jest trudniejsza. Podzielmy \hat{U} na bloki $A_{ij}^{-1}U_{ij}$ dla $i, j \leq k$, $B_{ij} = U_{ij}$ dla $i \leq k < j$ oraz $C_{ij} = U_{ij}$ dla $i, j > k$:

$$\hat{U} = \left(\begin{array}{c|c} A^{-1} & B \\ \hline B^T & C \end{array} \right)$$

Mamy dla $i > k$: $\partial F / \partial X_i = P_i = U_i$. Uwaga $F_{ij} \neq U_{ij}$ bo przy drugim różniczkowaniu ustalone są P_m dla $m \leq k$. Musimy skorzystać z faktu, że

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial X_i} \right)_X &= \left(\frac{\partial}{\partial X_i} \right)_P + \sum_{j \leq k} \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i} \right)_X \left(\frac{\partial}{\partial P_j} \right)_P = \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial X_i} \right)_P + \sum_{j, m \leq k} \left(\frac{\partial X_m}{\partial P_j} \right)_P \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i} \right)_X \left(\frac{\partial}{\partial X_m} \right)_X \end{aligned}$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

gdzie X oznacza ustalenie wszystkich X_j ($j \neq i$ lub $j \neq m$) a P ustalenie P_n dla $n \leq k$ ($n \neq j$) oraz X_i dla $i > k$ Stąd

$$F_{ij} = C_{ij} - \sum_{m,n \leq k} B_{im} A_{mn} B_{jn}$$

Mamy $\sum_{ij > k} v_i v_j F_{ij} = \sum_{ij} w_i w_j U_{ij}$ dla $w_i = v_i$, $i > k$ oraz $w_i = -\sum_{m,n \leq k} A_{mn} B_{ni} v_i$ dla $i \leq k$ a więc F jest wypukła dla X_i , $i > k$, ponieważ U jest wypukła.

Z wypukłości wynika m.in. że $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, κ_T i κ_S są dodatnie. Uwaga: wynika z tego także dodatniość podatności magnetycznej $\chi_T = (\partial M / \partial B)_T$, która tymczasem jest ujemna dla diamagnetyków. Pamiętajmy jednak, że magnetyzacja nie jest ścisłą stałą ruchu i to dlatego warunki stabilności nie dotyczą jej, co właśnie widać w diamagnetykach.

5 Przemiany fazowe

Są sytuacje, w których układ musi utracić jednorodność, ponieważ nie mógłby inaczej spełnić warunków stabilności. Wtedy dzieli się na podukłady, nazywane fazami (2 lub więcej), o tych samych parametrach intensywnych określających równowagę, tj. $(\partial S / \partial X_i)_X \equiv \tilde{P}_i$ lub $(\partial U / \partial X_i)_X \equiv P_i$, czyli T , p , μ , μ_i , itd., lub $1/T$, p/T , μ/T , μ_i/T , itd., ale różnym ich zachowaniu (pochodne, postać funkcji). Równość parametrów intensywnych definiuje krzywą (powierzchnię) współlistnienia – warunki, kiedy fazy mogą istnieć jednocześnie. Ehrenfest zaproponował klasyfikację przemian fazowych. Pierwszego rodzaju – fazy różnią się pochodnymi jednego z P_i (lub \tilde{P}_i) po pozostałych P (lub \tilde{P}). W oryginale Ehrenfest dyskutował pochodne funkcji $\mu(T, p)$, czyli s i v , co dla przemian 1. rodzaju oznacza niezerowe ciepło przemiany (różnica Ts) i skok objętości. Tak jest np. dla przemiany wody w parę albo lód. Drugiego rodzaju – fazy mają takie same pochodne, ale różne pochodne 2. rzędu (skok c_p , α_p lub κ_T), np. nadprzewodnictwo w zerowym polu magnetycznym. Można to rozwinąć do dowolnego rzędu: przemiana jest k -tego rzędu, jeśli pochodne do rzędu $k - 1$ są równe, a jedna z k -tych pochodnych różni się dla faz. Jeśli układ jest wieloskładnikowy lub jest więcej wielkości zachowanych musielibyśmy zastąpić potencjał chemiczny energią swobodną Gibbsa G , która nadal zależałaby od N_i , a te mogą zmieniać się skokowo w przemianie fazowej, dlatego G nie jest dobrym uniwersalnym potencjałem dla klasyfikacji Ehrenfesta. Powinniśmy wybrać taki potencjał, który zostawia tylko jedną zmienną ekstensywną, najsprawiedliwiej $\Omega = -pV$ lub $-\Omega/T$. Wtedy relacje Gibbsa-Duhema dają np.

$$Vdp = SdT + \sum_i N_i d\mu_i, \quad -Vd(p/T) = Ud(1/T) - \sum_i N_i d(\mu_i/T)$$

a więc mamy funkcję $p(T, \{\mu_i\})$ lub $(p/T)(1/T, \{\mu_i/T\})$ (ogólniej $p(\{P_i\})$ lub $(p/T)(\{\tilde{P}_i\})$) i to pochodne takich funkcji decydują o rzędzie przemiany. Klasyfikacja Ehrenfesta nie jest w stanie opisać przemian, kiedy fazy różnią się dużo subtelniej, np. wszystkie pochodne są równe, a różnice są innego typu – pochodne wybuchają (tak dzieje się w tzw. przemianie Kosterlitz-Thoulessa). Sporną przemianą jest kondensacja Bosego-Einsteina, dla która zachodzi na granicy



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

dopuszczalnego obszaru p i T (na linii $\mu = 0$), choć niektórzy określają ją jako 1. rzędu ze względu na skok liczby moli, ale przy ustalonej objętości (a nie ciśnieniu) lub 3. rzędu ze względu na skok pochodnej c_V , ale zmieniając V a nie p , czyli stanowi to swobodne uogólnienie klasyfikacji Ehrenfesta.

5.1 Reguła faz Gibbsa

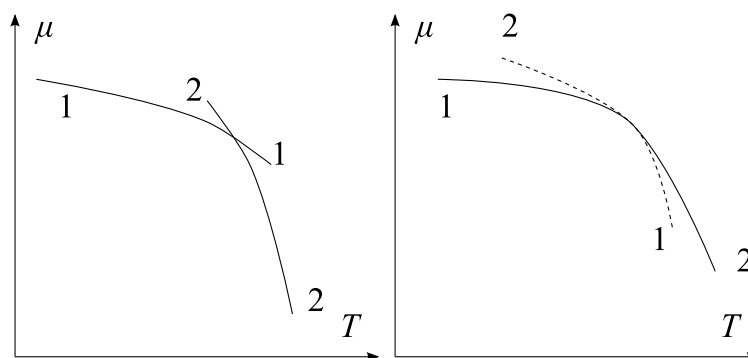
Ile faz może współistnieć dla k składników? (Ogólniej dla $k+2$ wielkości zachowanych, wliczając energię i objętość). Dla f faz indeksowanych a mamy równania $p_a(T, \mu_1, \dots, \mu_k)$. W równowadze ciśnienia p_a muszą być równe co daje $f-1$ równań. Stąd $f-1 \leq k+1$ czyli $f \leq k+2$. Dla układu 1-składnikowego mamy maksymalnie 3 fazy (tzw. punkt potrójny).

5.2 Stany metatrwałe

Bywają sytuacje, że przemiana fazowa nie zachodzi mimo takiej możliwości, ponieważ warunki stabilności na to pozwalają. Mamy wtedy do czynienia ze stanem metatrwałym (np. przegrzanie, przechłodzenie), który utrzymuje się przy braku równowagi z inną fazą, ponieważ niektóre procesy wymiany (np. moli przez parowanie), są zablokowane/utrudnione. Jest to możliwe tylko w ograniczonej skali czasu (może być to jednak dość długo). Poza krzywą (powierzchnią) współistnienia tylko jedna faza jest stabilna, ma największą entropię, ta która ma największe \tilde{P}_i przy ustalonych pozostałych (albo najmniejsze P_i przy ustalonych pozostałych). Wynika to z faktu, że zmiana entropii układu faz A i B o różnym \tilde{P}_i a pozostałych innych \tilde{P}_j ma postać

$$dS = d(S_A + S_B) = \tilde{P}_{iA}dX_{iA} + \tilde{P}_{iB}dX_{iB} + \sum_{j \neq i} \tilde{P}_j(dX_{jA} + dX_{jB})$$

Jednak $dX_A = -dX_B$ (wielkości zachowane) więc $dS = (\tilde{P}_{iA} - \tilde{P}_{iB})dX_{iA}$, więc zmiana jest dodatnia jeśli $\tilde{P}_{iA} > \tilde{P}_{iB}$ i dX_{iA} czyli zwiększa się X_{iA} . Dlatego faza stabilna oznacza np. większe $-\mu/T$ przy ustalonych $1/T$ i p/T albo mniejsze μ przy ustalonych T i p . Na krzywej (powierzchni) współistnienia fazy stabilne muszą się zamienić. Zatem przedłużenie metatrwałe jest możliwe tylko dla nieparzystego rzędu przemiany (lewy rysunek dla 1. rzędu) a niemożliwe dla parzystego, przynajmniej dla dolnej fazy (prawy rysunek dla 2. rzędu).



5.3 Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Dla 1 składnika można znaleźć równanie krzywej współistnienia faz z relacji Gibbsa-Duhema $d\mu = -sdT + vdp$, bo μ musi zmieniać się taka samo dla obu faz na tej krzywej. Stąd $\Delta sdT = \Delta vdp$, gdzie $\Delta s = s_2 - s_1$ jest różnicą entropii a $\Delta v = v_2 - v_1$ – objętości molowych faz. $T\Delta s = q$ jest molowym ciepłem przemiany, czyli $dp/dT = q/T\Delta v$.

5.4 Punkt krytyczny

Krzywa (powierzchnia) współistnienia faz może się urywać i potem fazy stają się jedną. Punkty (linie) urwania nazywamy krytycznymi. Najpopularniejsze są punkty krytyczne dla 1. składnika. Okazuje się, że zachowanie wielkości termodynamicznych blisko punktu krytycznego (o określonej temperaturze T_K , ciśnieniu p_k i potencjale chemicznym μ_K) jest zwykle uniwersalne tj. ma postać $x \simeq A(\pm\Delta T)^a$, gdzie $\Delta T = T - T_K$ (można zastąpić przez p lub μ liczone wzdłuż krzywej współistnienia i jej przedłużenia, zwykle liniowo powiązane) Np. $\Delta v \simeq A(-\Delta T)^\beta$ gdzie Δv jest skokiem objętości molowych pomiędzy fazami. Okazuje się, że dla gazu van der Waalsa (patrz część 6.4), mamy $\beta = 1/2$. Z fizyki statystycznej można pokazać, że istotnie tak ogólnie jest, ale... w co najmniej 4 wymiarach. Dla 3 wymiarów $\beta \simeq 0,3265$ a dla dwóch $\beta = 1/8$ (w 1 nie ma żadnych przemian fazowych). Pokazuje to, że gaz van der Waalsa jest tylko przybliżeniem.

6 Przykłady

6.1 Ciepła właściwe a ściśliwości

Iloraz

Pokażemy, że

$$C_p/C_V = \kappa_t/\kappa_{ad}$$

gdzie t – jest umowną temperaturą (uwaga: może to być dowolny parametr, nie musi to być temperatura bezwzględna ani empiryczna), pojemność cieplna $C_x = (\partial Q/\partial t)_x$, ściśliwość $\kappa_x = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_x$. Dla $x = ad$, przyjmujemy brak ciepła ($\dot{d}Q = 0$).

Dowód I:

Ze wzoru $\dot{d}Q = dU + pdV$ mamy

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V, C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$$

Możemy też skorzystać z faktu, że

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p$$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Zatem

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V} \left(1 + p \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p\right)$$

Korzystając z własności

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_U}{\left(\frac{\partial U}{\partial U}\right)_t}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_U}{\left(\frac{\partial U}{\partial U}\right)_t}$$

Mamy

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_t}{\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_U} \left(1 + p \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p\right)$$

Znów korzystając z

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_U}{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_U} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U, \quad \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_t}{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_t} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t$$

Dostajemy

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t} \left(1 + p \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U - p \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V\right)$$

Z drugiej strony mamy

$$0 \stackrel{ad}{=} dQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + pdV$$

czyli

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U - p \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V$$

co kończy dowód (czynniki $-V^{-1}$ się skracają).

Dowód II:

Znajdujemy czynnik całkujący $1/T$ dla formy $dQ = dU - pdV$, tak że $dQ = TdS$. Uwaga: tutaj S i T są tylko pewnymi funkcjami, których konstrukcja wynika z istnienia czynnika całkującego a nie 2. zasady termodynamiki. Zatem $C_x = T(\partial S/\partial t)_x$. Z własności pochodnych

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_t}{\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_S}$$

Znów korzystając z

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_S} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_t}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_t} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

mamy

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

ale $(\partial p/\partial V)_S = (\partial p/\partial V)_{ad}$, ponieważ $dS = 0$ odpowiada $\delta Q = 0$.

Różnica

Wyrazimy $C_p - C_V$ przez ściśliwość izotermiczną κ_T rozszerzalność $\alpha_p = V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$, gdzie $C_x = (\partial Q/\partial T)_x$. Uwaga, tutaj T jest odwrotnością czynnika całkującego formy $\delta Q = TdS$, a więc nie korzystamy w pełni z drugiej zasady termodynamiki.

Rozwiązanie:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Tymczasem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

gdzie skorzystaliśmy z $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$, który wynika z równości pochodnych krzyżowych w różniczce $dU = TdS - pdV$. Można ten fakt także wyprowadzić z równości pochodnych krzyżowych dla energii swobodnej Helmholtza $F = U - TS$, bo $dF = -SdT - pdV$. Zatem

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Korzystając z

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

otrzymujemy ostatecznie $C_p - C_V = TV\alpha_p^2/\kappa_T$

6.2 Przydatne tożsamości

Zakładamy, że N jest stałe.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Dowód:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Z kolei wiemy, że $(\partial U/\partial V)_S = -p$ oraz $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$ (wcześniejsze zadanie). Drugą tożsamość otrzymujemy z pierwszej różniczkując po T , korzystając z $C_V = T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ i równości pochodnych krzyżowych $\partial^2 U/\partial T \partial V = \partial^2 U/\partial V \partial T$.

6.3 Gaz doskonały

Równanie stanu $pV = NRT$. Wynika z niego związek podstawowy $S = RN \ln(V/N) + Nf(u)$ dla $u = U/N$, a f jest **nieznaną** funkcją (odwrotnie $U = Nf^{-1}(S/N - R \ln(V/N))$, gdzie f^{-1} jest funkcją odwrotną do f). Stąd $T = 1/f'(u)$ i $1/c_V = (1/f'(u))'$. Często zakładamy stałe molowe ciepło właściwe ($c_V = kR$, $k = 3/2$ dla gazu 1-atomowego, $k = 5/2$ dla 2-atomowego). Wtedy $u = c_V T + A$ oraz $f'(u) = c_V/(u - A)$ czyli $f = c_V \ln(u - A) + B$, gdzie A, B pewne stałe ($U = N(A + \exp(S/c_V N - B/c_V)(N/V)^{R/c_V})$). 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 gaz doskonały ma inne równanie stanu $3pV = 2U$, które także wymaga dodatkowej funkcji do związku podstawowego.

6.4 Gaz van der Waalsa

Równanie stanu

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

dla $v = V/N$. Wykorzystując wcześniejsze tożsamości dla pochodnych U i C_V po V dostajemy $U = Nf(T) - aN^2/V$ i $c_V = f'(T)$. Gaz van der Waalsa ma tylko przybliżone modele statystyczne, gdyż daje błędne tzw. wykładniki krytyczne (o tym później) w wymiarach do 3 włącznie. Równanie adiabaty ($S = \text{const}$) przy $c_V = \text{const}$:

$$dU + pdV = N(c_V dT + RT/(V - Nb)) = 0$$

ma rozwiązanie $T^{c_V}(V - Nb)^R = \text{const}$. Entropia w tym przypadku $S = Nc_V \ln T + RN \ln(V/N) + NB$, gdzie B jest nieznaną stałą. Do uzyskania związku podstawowego 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 warunki stabilności 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 $RT_K = 8a/27b$, $p_K = a/27b^2$, $v_K = 3b$. W pobliżu punktu krytycznego można wyznaczyć chajlenie krzywej współlistnienia faz z równania Clausiusa-Clapeyrona, bowiem przy założeniu identycznego c_V dla pary i cieczy $\Delta s = R \ln[(v_2 - b)/(v_1 - b)] \simeq R(v_2 - v_1)/2b$ czyli $dp/dT|_K = R/2b$. Na lewym rysunku zaznaczone



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

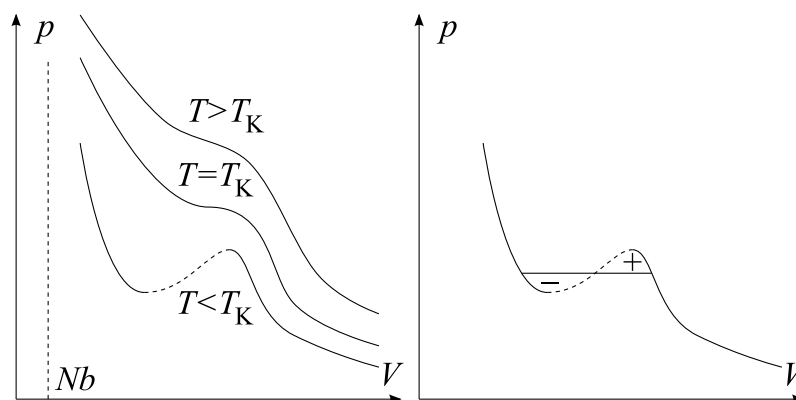


Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

są izotermy (stałe T) 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. Z kolei krzywą współlistnienia określa zasada równych pól (prawy rysunek), tj. pozioma linia dzieli izotermy tak, aby pola między nią i izotermy 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 wykresie obie fazy mogą być przedłużone do stanów metatrwałych, ale tylko do końca obszaru stabilności



Krzywą współlistnienia można wyznaczyć parametrycznie, 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>

$$z = \Delta s / 2R, \quad f(z) = \frac{z \cosh(z) - \sinh(z)}{\cosh(z) \sinh(z) - z}, \quad f(0) = 1/2, \quad f(z) = f(-z)$$

$$h(z) = \cosh(z), \quad g(z) = 1 + 2h(z)f(z) + f^2(z)$$

$$v = b + b \exp(\pm z) / f(z), \quad T = \frac{2a(h(z) + f(z))f(z)}{Rbg^2(z)}, \quad p = \frac{af^2(z)(1 - f^2(z))}{b^2g^2(z)}$$

Funkcje f , g i h są analityczne i parzyste. Dokładne wykresy (kolor, czarna linia przemiany):



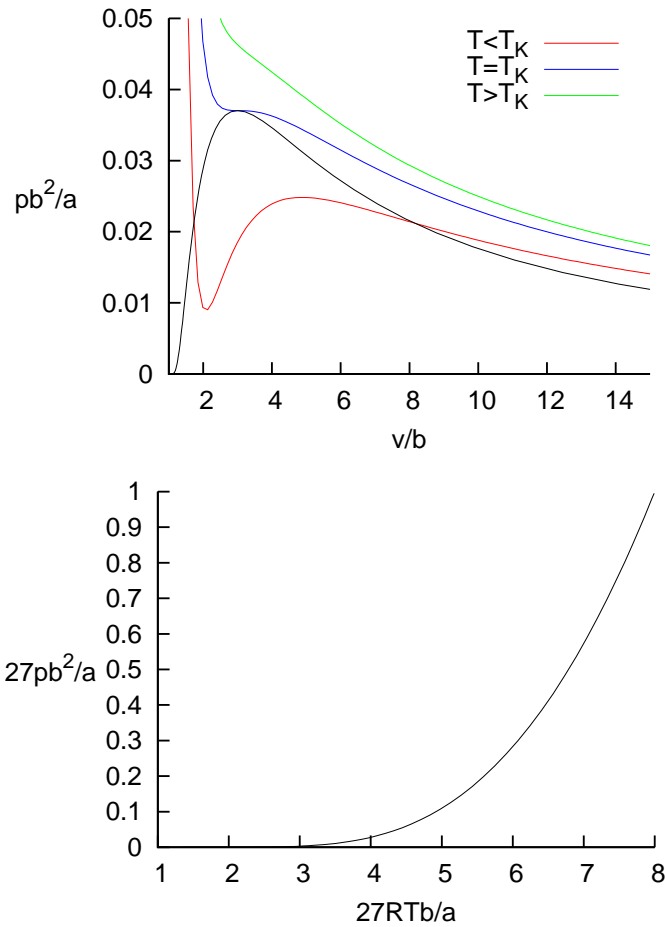
KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



W pobliżu punktu krytycznego można wyznaczyć wykładniki krytyczne. Najciekawszy jest wykładnik β tj. $(v_2 - v_1) \simeq A(T_K - T)^\beta$. Pokażemy, że $\beta = 1/2$. Wprowadźmy oznaczenia $\Delta T = T - T_K$ oraz $\Delta v = v - v_K$. Łatwo zobaczyć, że $(\partial p / \partial v)_T < 0$ dla v_K i $T < T_K$ czyli $v_1 < v_K < v_2$. Równość ciśnień oznacza $p_1 = p_2$ a równość potencjałów chemicznych oznacza

$$p(\Delta v_2 - \Delta v_1) = \int_{\Delta v_1}^{\Delta v_2} p d\Delta v \Leftrightarrow \int_{\Delta v_1}^{\Delta v_2} p' \Delta v d\Delta v = 0 \quad (*)$$

gdzie w ostatnim kroku wykorzystujemy całkowanie przez części oraz $p' = (\partial p / \partial v)_T$. Rozwijamy ciśnienie w szereg wokół punktu krytycznego:

$$p \simeq p_K + \frac{R\Delta T}{2b} - \frac{R\Delta T}{4b^2} \Delta v + \frac{R\Delta T}{8b^3} \Delta v^2 - \frac{a\Delta v^3}{2(3b)^5} + \frac{7a\Delta v^4}{4(3b)^6}$$

plus wyrazy wyższego rzędu. Wprowadzamy oznaczenie $\Delta v_s = \Delta v_1 + \Delta v_2$ i $\Delta v_r = \Delta v_2 - \Delta v_1$. Ponieważ $v_1 < v_K < v_2$, więc $\Delta v_r > \Delta v_s$. Z równości ciśnień otrzymujemy

$$0 \simeq -\frac{R\Delta T}{4b^2} \Delta v_r + \frac{R\Delta T}{8b^3} \Delta v_r \Delta v_s - \frac{a\Delta v_r}{8(3b)^5} (3\Delta v_s^2 + \Delta v_r^2) \quad (**)$$



a z (*) mamy

$$0 \simeq -\frac{R\Delta T}{8b^2} \Delta v_r \Delta v_s + \frac{R\Delta T \Delta v_r}{48b^3} (3\Delta v_s^2 + \Delta v_r^2) - \frac{a\Delta v_r \Delta v_s}{16(3^4 b^5)} (\Delta v_s^2 + \Delta v_r^2) + \frac{7a\Delta v_r^5}{80(3b)^6}$$

Odejmując poprzednie równanie, pomnożone przez $\Delta v_s/2$, otrzymamy

$$0 \simeq \frac{R\Delta T \Delta v_r^3}{48b^3} - \frac{a\Delta v_s \Delta v_r^3}{8(3b)^5} + \frac{7a\Delta v_r^5}{80(3b)^6}$$

Jednak $\Delta v_r \neq 0$, a więc $\Delta v_s \simeq 3^4 R\Delta T b^2 / 2a + 7\Delta v_r^2 / 30b$. Oczywiście jest to przybliżenie, ale z dalszej postaci szeregu wynika, że poprawki musiałyby być wyższego rzędu. To wystarczy, aby zaniedbać Δv_s w równości ciśnień (**), co daje $\Delta v_r^2 \simeq -2 \cdot 3^5 b^3 R\Delta T / a$ czyli $\beta = 1/2$ a także $\Delta v_s \simeq -3^6 R\Delta T b^2 / 10a$. Dla prawdziwych gazów jest tak tylko od 4 wymiarów, dla 2 mamy $\beta = 1/8$ a dla 3 wymiarów $\beta \simeq 0,3265$. Stąd model van der Waalsa jest słuszny tylko w przybliżeniu i nie opisuje prawidłowo okolic punktu krytycznego.

Można jeszcze przeanalizować zachowanie ciepła właściwego blisko punktu krytycznego na krzywej współlistnienia i jej przedłużeniu. Dzięki znajomości Δv_s i Δv_r możemy znaleźć także istotną poprawkę do nachylenia

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{R}{\Delta v_2 - \Delta v_1} (\ln(1 + \Delta v_2/2b) - \ln(1 + \Delta v_1/2b)) \\ &\simeq \frac{R}{2b} - \frac{R(\Delta v_1 + \Delta v_2)}{8b^2} + \frac{R(\Delta v_1^2 + \Delta v_1 \Delta v_2 + \Delta v_2^2)}{24b^3} \\ \frac{dp}{RdT} &\simeq (2b)^{-1} + \frac{3^4 R\Delta T}{20a} \end{aligned}$$

Ciepło właściwe na krzywej współlistnienia ma postać

$$\begin{aligned} c_{wsp}/T &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{wsp} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \\ &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right) \end{aligned}$$

Z kolei

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}$$

Stąd

$$c_{wsp}/T = c_v/T + \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T} \left(\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right)$$

Na przedłużeniu krzywej współlistnienia

$$\Delta p \simeq \frac{R\Delta T}{2b} + \frac{3^4 (R\Delta T)^2}{40a}$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

co porównując z rozwinięciem ciśnienia daje $\Delta v = -3^4 R \Delta T b^2 / 10a$. Wtedy $(\partial p / \partial T)_v = R/2b + 3^4 R \Delta T / 40a$ i dlatego wyraz w nawiasie daje $3^4 R \Delta T / 40a$. Z kolei $(\partial p / \partial v)_T = -R \Delta T / 4b^2$ i dlatego ΔT się skraca (!), więc $c_{wsp} \simeq c_v - 6R/5$ dla $T \gtrsim T_K$. Poniżej T_K

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \simeq \frac{R}{2b} - \frac{R\Delta v}{4b^2} + \frac{R\Delta v^2}{8b^3}$$

Podstawiając poprzednie wyniki

$$\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \simeq \frac{R\Delta v}{4b^2} + \frac{19 \cdot 3^4 R^2 \Delta T}{80a}$$

oraz $(\partial p / \partial v)_T \simeq R \Delta T / 2b^2$. Biorąc pod uwagę, że $2\Delta v \simeq \pm \sqrt{\Delta v_r^2}$ otrzymamy

$$c_{wsp} \simeq RT_K \Delta v / 4b \Delta T \simeq \pm \sqrt{-2aR/3b\Delta T}$$

czyli ciepło wybuchu w punkcie krytycznym jak $1/\sqrt{-\Delta T}$. Jeśli jednak weźmiemy średnią ciepła dla obu faz to musimy jeszcze policzyć

$$\frac{R\Delta v_r}{16b^2} \frac{\Delta(\partial T / \partial v)_p}{(\partial T / \partial v)_p^2} = \frac{R\Delta v_r}{16\Delta T^2} \left(\frac{a\Delta v_r \Delta v_s}{R(3b)^4} - \frac{2a\Delta v_r^3}{R3^6 b^5} \right)$$

co ostatecznie daje (ΔT się znów skraca)

$$\bar{c}_{wsp} \simeq c_v - 9R/10$$

Jak widać w punkcie krytycznym jest więc nieciągłość, skok c wynosi $-3R/10$.

6.5 Napięcie powierzchniowe

Termodynamika opisuje nie tylko układy 3-wymiarowe ale także 2 i 1-wymiarowe, takie jak powierzchnie graniczne, np. pomiędzy fazami w równowadze. Najczęściej występuje jakieś napięcie powierzchniowe σ , równe pracy potrzebnej na powiększenie powierzchni $dW = \sigma dA$, gdzie A jest powierzchnią. Na przykład kropla fazy 1 otoczona fazą 2 w równowadze mechanicznej i termicznej wykazuje równość temperatur, ale nie ciśnienie, bo w równowadze

$$0 = TdS = (p_1 - p_2)dV_1 - \sigma dA$$

Kropla przyjmuje kształt kuli, bo wtedy ma najmniejszą powierzchnię przy stałej objętości (intuicyjne oczywiste, ścisły dowód opiera się na tzw. symetryzacji Steinera – pokazaniu, że wyrównanie dowolnej bryły symetrycznie względem jakiejkolwiek płaszczyzny zmniejsza jej powierzchnię). Wtedy $V_1 = 4\pi r^3/3$, $A = 4\pi r^2$ a więc warunek równowagi ma postać $(p_1 - p_2) = 2\sigma/r$. Oznacza to, że ciśnienie wewnątrz kropli jest większe niż na zewnątrz. Wyższe ciśnienie oznacza także wyższy potencjał chemiczny, bo z relacji Gibbsa-Duhema dla $T =$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

const mamy $d\mu = vdp$. Kropla może być więc niestabilna termodynamicznie, jeśli $2v_1\sigma/r > \Delta\mu$ (dokładniej $\int_{p_2}^{p_1} v_1(p)dp > \Delta\mu$), gdzie $\Delta\mu$ jest różnicą potencjałów chemicznych faz pod ciśnieniem p_2 , dodatnia kiedy faza 2 jest metatrwała. Daje to ograniczenie na r , zbyt małe krople nie powiększą się mimo, że to 1 jest fazą stabilną. Dopiero dostatecznie duże krople doprowadzają do przemiany w fazę 1. Dlatego fazy metatrwałe (ciecz przegrzana, para przechłodzona) utrzymują się dopóki nie ma dostatecznie dużych zarodków inicjujących fazę stabilną.

6.6 Gaz fotonów

Równanie stanu: $3pV = U$ (także dla każdych cząstek o (prawie) zerowej masie, np. neutron). Liczba fotonów nie jest zachowana, więc nie może opisywać stanu termodynamicznego. Z różniczki $dQ = TdS = dU + pdV$ wynika że $(dU/dV)_{ad} = (\partial U/\partial V)_S = -p = -U/3V$. Możemy więc rozwiązać równanie adiabaty $S = \text{const}$

$$dU/dV = -U/3V \Leftrightarrow \frac{3dU}{U} = -\frac{dV}{V}$$

czyli $3 \ln U + \ln V$ jest stałe albo U^3V jest stałe. Stąd $S = f(U^3V)$, ponieważ nie ma zależności N . Funkcję f wyznaczamy z warunku ekstensywności S mamy $f(x) = ax^{1/4}$ i ostatecznie $S = aU^{3/4}V^{1/4}$ lub $U = (S/a)^{4/3}/V^{1/3}$, a więc $T = a^{-4/3}(4/3)(S/V)^{1/3}$ oraz $U = a^4(3/4)^4VT^4$ i $p = a^4(3/4)^4T^4/3$. Zwróćmy uwagę na zależność T^4 charakterystyczną np. dla gwiazd (prawo Stefana-Boltzmana). Niezależność od N oznacza także, że $G(T, p) = 0$

6.7 Guma

Gumę opisujemy jej ekstensywną długością L i naprężeniem $I = (\partial U/\partial L)_{ad}$ czyli $dW = IdL$ oraz $dU = TdS + IdL$. W pewnych warunkach grzeje się przy adiabatycznym rozciąganiu tj. $(\partial T/\partial L)_S > 0$. Tymczasem z równości pochodnych krzyżowych dla $G(T, I) = U - TS - IL$, $dG = -SdT - LdI$,

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_I = \left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_T = -\frac{(\partial T/\partial I)_S}{(\partial T/\partial S)_I} = -\frac{(\partial T/\partial L)_S(\partial L/\partial I)_S}{(\partial T/\partial S)_I}$$

Jednak $T/C_I = (\partial T/\partial S)_I = (\partial^2 H/\partial S^2)_I$ (entalpia $H(S, I) = U - IL$) jest dodatnie bo entalpia jest wypukłą funkcją S , natomiast $-(\partial L/\partial I)_S = (\partial^2 H/\partial I^2)$ jest ujemne do H jest wklęsłą funkcją I (patrz część 4). Stąd wtedy guma kurczy się przy ogrzewaniu tj. $(\partial L/\partial T)_I < 0$.

6.8 Magnetyk

Dla gazu $dW = -pdV$, dla magnetyka $dW = BdM$. Stąd proste "tłumaczenie" magnetyków na gazy $\mathcal{M} \rightarrow V$, $B \rightarrow -p$. Uwaga, często $B = \mu_0 H$ oraz $\mathcal{M} = MV$, gdzie V jest stałe (zwykle zakładamy brak piezomagnetyzmu, czyli deformacji polem magnetycznym). Nie korzystamy wtedy z ekstensywności!



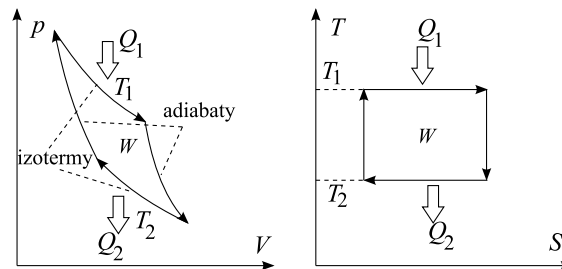
Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Paramagnetyk

Ma równanie stanu $M = cB/T$, co daje $U = Vf(T, n)$ (nie zależy od B i M) i entropię $S = Vh(T, n) - VM^2/2c$ (funkcje h i f są zależne, tj. $f(T, n) = \partial h / \partial (1/T)$).

6.9 Silniki cieplne

Silnik cieplny działa na zasadzie cyklicznego procesu, który najczęściej opisuje się jako pseudostatyczny, obrazując zamkniętą krzywą w płaszczyźnie parametrów pracy (np. $p - V$). Można go również obrazować w płaszczyźnie $T - S$. W cyklu rozróżnia się pobieranie i oddawanie ciepła, odpowiednio Q_1 i Q_2 . Sprawność cyklu to stosunek wykonanej pracy do ciepła pobranego, $\eta = W/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1$. Praca $W = Q_1 - Q_2$ jest polem zakreślonym przez krzywą procesu w płaszczyźnie pracy (np. $p - V$) lub $T - S$.



Podstawowy jest cykl Carnota, złożony z dwóch procesów adiabatycznych (adiabat) i dwóch izotermicznych (naprzemiennie). Terminologia: adiabatyczny/adiabata – stała entropia (brak wymiany ciepła), izotermiczny/izoterma – stała temperatura, izobaryczny/izobara – stałe ciśnienie, izochoryczny/izochora – stała objętość. Sprawność cyklu Carnota wynosi $1 - T_2/T_1$, gdzie T_1 to temperatura izotermicznego pobierania ciepła (większa), a T_2 temperatura izotermicznego oddawania ciepła (rysunek).

6.10 Proces Joule’a-Thomsona

Proces pseudostatyczny nieodwracalny polegający na przeciskaniu gazu przez porowatą przegrodę (albo z małą dziurką) pomiędzy komorami o stałych ale różnych ciśnieniach, od większego p_1 do mniejszego p_2 . Jest to proces adiabatyczny, ale nieodwracalny, więc entropia nie jest zachowana. W procesie jest za to zachowana entalpia H , ponieważ $U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$ oraz $N_1 = N_2$. Entropia z kolei rośnie bo

$$S_2 - S_1 = \int_{p_1}^{p_2} dp \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = - \int_{p_1}^{p_2} (V/T) dp > 0$$

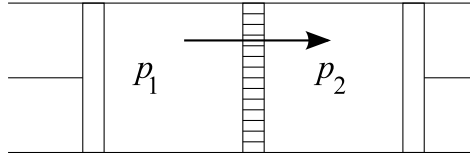


Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

bowiem $dH = TdS + Vdp$ czyli $dS = dH/T - (V/T)dp$ oraz $p_1 > p_2$. Proces Joule'a-Thomsona może być wykorzystywany do chłodzenia, jeśli $(\partial T/\partial p)_H$ jest dodatnie. Tymczasem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = -C_p^{-1} \left(\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = C_p^{-1} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right)$$

gdzie wykorzystaliśmy $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ (wynika z dH) oraz pochodne krzyżowe $d(S - H/T) = -Hd(1/T) - (V/T)dp$. Ponieważ $C_p > 0$ z warunków stabilności, decyduje znak wyrażenia w nawiasie. Dla gazu doskonałego dostajemy zero, dla gazu van der Waalsa znak może się zmieniać.



6.11 Mieszaniny

Układy wieloskładnikowe opisują osobne liczby moli N_1, \dots, N_k . Definiujemy ułamki molowe $x_i = N_i/N$ dla $N = \sum_i N_i$. Nie są niezależne, bo $\sum_i x_i = 1$, czyli jeden zależy od pozostałych. Potencjały chemiczne mogą być jedynie funkcjami zmiennych intensywnych, ewentualnie ilorazów par ekstensywnych (bo wynik jest intensywny), np. U/N . Zatem np. $\mu_i = \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_{k-1})$, ale nie może być dodatkowej zależności od x_k (zmienna zależna) lub N (samotna zmienna ekstensywna). Jeśli składniki nie oddziałują ze sobą, to z fizyki statystycznej można wyprowadzić twierdzenie Gibbsa

$$F(T, V, N_1, \dots, N_k) = \sum_i F_i(T, V, N_i)$$

gdzie F_i to funkcje czystych składników (pozostałe $N_j = 0$). Równoważnie jest dla $-pV = \Omega(T, V, \{\mu_i\})$, dlatego ciśnienie całkowite można interpretować jako sumę ciśnień każdego składnika, tzw. parcjalnych, jest to prawo Raoula. Jeśli składniki są gazami doskonałymi tj. $pV = N_i RT$ dla czystego składnika, to $F_i = N_i f_i(T) - RN_i T \ln(V/N_i)$, gdzie f_i jest nieznaną funkcją. Wtedy dla całej mieszaniny $pV = NRT$. Stąd

$$G = \sum_i (N_i g_i(T) + RT N_i \ln p + RT N_i \ln x_i)$$

oraz $\mu_i = g_i(T) + RT \ln p + RT \ln x_i$.

Dla 2 składników już z relacji Gibbsa-Duhema mamy $\mu_2 = \mu_2^0(T, p) + RT \ln x_2$ jeśli $\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1$. Mamy bowiem (patrz część 3.1)

$$-s dT + v dp = x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2$$

gdzie $s = S/N$, $v = V/N$. Zakładając stałe T, p relacja upraszcza się do $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$. Jednak $d\mu_1 = RT d \ln x_1 = RT dx_1/x_1$ czyli $RT dx_1 + x_2 d\mu_2 = -RT dx_2 + x_2 d\mu_2 = 0$ (bo $x_1 + x_2 = 1$ czyli $dx_2 = -dx_1$). Zatem $d\mu_2 = RT dx_2/x_2 = RT d \ln x_2$, a więc $\mu_2 = \mu_2^0(T, p) + RT \ln x_2$.



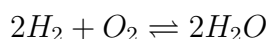
Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6.12 Reakcje chemiczne

Kiedy składniki mogą się wymieniać atomami, wtedy liczba moli związku chemicznego przestaje być stała, a będzie nią liczba moli pierwiastków składowych. Taki opis jest dobry tylko klasycznie, kiedy cząsteczki są dobrze lokalizowane, i kwantowa nieoznaczoność objętości cząsteczki jest mała w porównaniu z dostępną objętością na jedną cząsteczkę. Oznaczmy związki chemiczne przez greckie indeksy, np. α a pierwiastki przez łacińskie, np. i . Zatem N_α nie jest zachowane, a N_i jest. Odpowiednie potencjały chemiczne to μ_i . Nie wszystkie N_α są określone, bo pozostaje swoboda reakcji

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{\alpha} \rightleftharpoons 0$$

np.



czytamy $A_1 = H_2$, $\nu_1 = 2$, $A_2 = O_2$, $\nu_2 = 1$, $A_3 = H_2O$, $\nu_3 = -2$. W czasie reakcji następują zmiany moli $\Delta N_\alpha = \nu_\alpha \tilde{N}$, gdzie \tilde{N} jest nieustaloną zmienną (jakby istniała wirtualna ścianka umożliwiająca zmianę \tilde{N}) Jej wartość trzeba wyznaczyć z warunku minimalizacji F (patrz końcówka części 3) przy ustalonej temperaturze (kontakt z rezerwarem), czyli

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial \tilde{N}} \right)_{T, V, N_i} = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\alpha}} \right)_{T, V, N_{\beta}} \quad (***)$$

Z kolei ciśnienie

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, V, N_i} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, V, N_{\alpha}} - \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\alpha}} \right)_{T, V, N_{\beta}} \left(\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial V} \right)_{T, V, N_i} \\ &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, V, N_{\alpha}} - \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\alpha}} \right)_{T, V, N_{\beta}} \nu_{\alpha} \left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial V} \right)_{T, V, N_i}, \end{aligned}$$

ale na mocy poprzedniej równości ostatni wyraz znika czyli $p = -(\partial F / \partial V)_{T, V, N_{\alpha}}$.

Często mieszaninę związków można dobrze opisywać jako mieszaninę gazów doskonałych, ponieważ reakcja odbywa się w punktach zderzeń, oddziaływania mają bardzo krótki zasięg. Wtedy obowiązują twierdzenie Gibbsa

$$F = \sum_{\alpha} F_{\alpha}(T, V, N_{\alpha})$$

gdzie F_{α} jest obliczone dla pojedynczego, niereagującego związku. Dla gazów doskonałych mamy $F_{\alpha} = N_{\alpha} f_{\alpha}(T) - RT N_{\alpha} \ln(V/N_{\alpha})$, a ciśnienie znów będzie sumą wkładów od każdego związku (parcjalnych). Wtedy $pV = \sum_{\alpha} RT N_{\alpha}$. Zatem warunek (***) oznacza

$$\prod_{\alpha} v_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T),$$



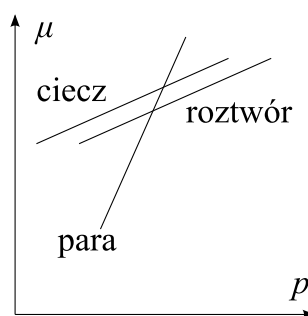
gdzie $v_\alpha = V/N_\alpha$ natomiast $K(T) = \exp \sum_\alpha \nu_\alpha (1 + f_\alpha(T)/RT)$. Jest to tzw. prawo działania mas. W niektórych podręcznikach wyprowadza się je definiując potencjały chemiczne dla związków a nie pierwiastków, choć opis termodynamiczny zasadniczo na to nie pozwala (niezachowane parametry), ale wynik otrzymuje się ten sam.

6.13 Roztwory

Roztwór jest mieszaniną z 1 składnikiem dominującym (rozpuszczalnik), podczas gdy inne (rozpuszczone) występują w dużo mniejszej ilości (np. sól w wodzie). W takiej sytuacji można zastosować twierdzenie Gibbsa i przybliżyć składniki rozpuszczone przez gazy doskonałe (nawet jeśli nierozpuszczone nie są, np. sól), ponieważ cząsteczki są daleko od siebie (choć mogą być blisko rozpuszczalnika). Dla składników rozpuszczonych otrzymujemy więc $\mu_i = f_i(T) - RT \ln(V/N_i)$ a dla rozpuszczalnika $\mu_1 = \mu_1(T, V, N_1)$ oraz

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i} = - \left(\frac{\partial F_1}{\partial V} \right)_{T, V, N_1} + \sum_{i>1} RT N_i / V = p_0(T, \mu_1) + \sum_{i>1} RT N_i / V$$

gdzie p_0 jest ciśnieniem czystego rozpuszczalnika. Oznacza to, że potencjał chemiczny rozpuszczalnika dla ustalonej objętości jest taki sam jak w czystym przypadku, ale ciśnienie jest większe. Zdarza się, że roztwór jest w równowadze z czystą fazą rozpuszczalnika (parą, stanem stałym). Przemiana fazowa musi jednak występować przy niższym ciśnieniu, jeśli druga faza ma większą objętość molową (nachylenie $\partial\mu/\partial p$), a mniejszym jeśli druga ma mniejszą objętość (rysunek). Na podstawie równania Clausiusa-Clapeyrona (patrz koniec części 4) oznacza to także, że przy ustalonym ciśnieniu przemiana zachodzi przy wyższej temperaturze, jeśli przejście do drugiej fazy wymaga dodatniego ciepła przemiany (topnienie, parowanie) a przy niższej, jeśli ujemnego (zamarzanie, skraplanie). Dla małych ułamków molowych zmiana temperatury przemiany wynosi $\Delta T = RT^2 x/q$, gdzie q – ciepło przemiany, x – łączny ułamek molowy składników rozpuszczonych. Dlatego np. solanka wrze w temperaturze wyższej niż 100°C a zamarza w temperaturze niższej niż 0°C .



6.14 Nadprzewodnictwo

Charakterystyczną cechą nadprzewodnika jest wypychanie pola magnetycznego z wnętrza, co z równania Ampere'a pociąga za sobą konieczność wiecznie krążącego prądu. Jest to możliwe



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

tylko do pewnego granicznego pola zewnętrznego B_c po czym nadprzewodnik traci podatność magnetyczną, tj. $M = 0$. Zatem energia swobodna Gibbsa w fazie normalnej wynosi $G_N(T, B) = G_N(T)$ (bo pole B nie ma znaczenia) a w nadprzewodzącej $M = -B/\mu_0$ (bo pole $B_S = B + \mu_0 M = 0$) czyli

$$dG = -SdT - MVdB = -SdT + BVdB/\mu_0 = -SdT + VB^2/2\mu_0$$

czyli $G_S(T, B) = G_S(T) - VB^2/2\mu_0$. Na granicy faz musi zachodzić równość $G_S = G_N$ co można uzasadnić np. równością ciśnień $p = -(\partial G(T, B, V)/\partial V)_{T, B}$ bo $G = Vg(T, B)$ (z ekstensywności G , V i intensywności T , B) czyli $p = -g$. Zatem

$$G_N(T) = G_S(T) - VB_c^2(T)/2\mu_0$$

Skok entropii

$$\Delta S = S_N - S_S = \left(\frac{\partial G_S}{\partial T}\right)_B - \left(\frac{\partial G_N}{\partial T}\right)_B = -VB_c \frac{dB_c}{\mu_0 dT}$$

Jeśli $B_c = B_0(1 - (T/T_c)^2)$ dla $T \leq T_c$ to $\Delta S = 2VB_c B_0 T / \mu_0 T_c^2$ (a skok magnetyzacji $\Delta M = B_c/\mu_0$) czyli jest to przemiana 1. rodzaju. Rozważając linię $B = 0$ przemianę otrzymujemy dla $T = T_c$, a więc skoku entropii ani magnetyzacji nie ma, bo $B_c = 0$. Jest za to skok ciepła właściwego

$$\Delta C_B = T_c \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = T_c \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_B = 4VB_0^2/\mu_0 T_c$$

a także podatności $\Delta \chi_T = \Delta(\partial M/\partial B)_T = 1/\mu_0$. Dlatego jest to przemiana 2. rodzaju.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Fizyka statystyczna

7 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 $L(q, \dot{q}, t)$. Przykłady (więcej w części 12.1) cząstka nierelatywistyczna $L = T - V$, gdzie $T = m|\dot{q}|^2/2$ (energia kinetyczna) i $V(q, t)$ – potencjalna (uwaga: przed V jest minus i tak ma być!), więcej w części 10. Relatywistycznie T zastępujemy przez $-mc^2 d\tau/dt = -mc\sqrt{c^2 - |\dot{q}|^2}$, τ jest tzw. czasem własnym [Uwaga: można potraktować czas własny τ jako faktyczny a zwykły jako 4. wymiar przestrzeni i wtedy $T \rightarrow -m((c\dot{t})^2 - |\dot{q}|^2)/2$ i $\Phi \rightarrow \dot{t}\Phi$, gdzie $\dot{a} = da/d\tau$, ale prowadzi to do paradoksu ontologicznego] 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). Tym razem $H = T + V$ i plus jest OK, relatywistycznie $T = -mc/\sqrt{c^2 - |\dot{q}|^2}$.

7.1 Przestrzeń fazowa

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

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



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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

$$d \det M = (\det M) \text{Tr}(M^{-1} dM),$$

gdzie $\text{Tr} A = \sum_i A_{ii}$ to ślad macierzy (wynika prosto np. z rozwinięcia Laplace'a i wzorów na macierz odwrotną przez minory), 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.

7.2 Ewolucja i nawiasy Poissona

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 $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$. Można wprowadzić operator ewolucji na wektorze (q, p) w postaci

$$(q, p)(t) = \int dq_0 dp_0 \hat{U}(t, t')(q_0, p_0)$$

gdzie

$$\hat{U}(t, t') = \mathcal{T} \exp \int_{t'}^t \hat{L}(t'') dt''$$

gdzie \mathcal{T} oznacza iloczyn chronologiczny, tj. rozwinięcie w szereg Taylora i ustawienie $\hat{L}(t'')$ w kolejności od największego czasu do najmniejszego. Natomiast $\hat{L}A = \{A, H\}$. Jeśli L nie zależy od czasu to $\hat{U} = \exp \hat{L}(t - t')$. Dzięki temu możemy zmienić perspektywę i analizować jak zmieniają się wartości funkcji $X(q, p)$ (a nie ich argumentów – mikrostanów). Wtedy $X(q, p, t) = \hat{U}^{-1}(t, t') X(q, p, t')$. Zwykle nie znamy dokładnych położenia i pędów a jedynie ich dodatni rozkład prawdopodobieństwa $\rho(q, p)$ umormowany, tj. $\int d\Gamma \rho = 1$. Rozkład ten też zmienia się w czasie $\rho(q, p, t) = \hat{U}(t, t') \rho(q, p, t')$. Wtedy możemy zapisywać średnie np.

$$\langle X(t_1) Y(t_2) Z(t_3) \rangle \equiv \int d\Gamma X(\Gamma, t_1) Y(\Gamma, t_2) Z(\Gamma, t_3) \rho(\Gamma, 0)$$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

8 Mechanika kwantowa

Klasyczne współrzędne q stanowią teraz bazę zespolonej przestrzeni liniowej (Hilberta), szczególnie w uzupełnieniach matematycznych, część 13.11. Z mechaniki klasycznej konstruujemy działanie

$$S(q, t, q, t') = \int_{t', q'}^{t, q} L(q'', \dot{q}'', t'') dt''$$

i wprowadzamy unitarny operator ewolucji $\hat{U}(t, t')$ jako

$$U(q, q') = \int Dq e^{iS/\hbar}$$

gdzie $\hbar = h/2\pi$ jest kreśloną stałą Plancka (częściej używaną niż historyczna niekreślona $h = 2\pi\hbar$). Tutaj całkujemy po wszystkich realizacjach (trajektoriach) q , takich że $q(t) = q$ oraz $q(t') = q'$. Miarę całkowania można traktować jako granicę

$$Dq = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^n dq(t' + (t - t')k/(n + 1))/C_n$$

gdzie C_n jest czynnikiem normalizującym (szczegółowe omówienie tej procedury w części 12.2). Jeśli T jest formą kwadratową prędkości to prowadzi to do kwantowego formalizmu Hamiltona, tj.

$$\hat{U}(t, t') = \mathcal{T} \exp \int_{t'}^t dt'' \hat{H}(t'')/i\hbar$$

Z kolei operator Hamiltona (hamiltonian) $\hat{H}(t) = H(\hat{q}, \hat{p}, t)$, gdzie $\hat{q} = \int q dq |q\rangle \langle q|$ (operator położenia) oraz $\hat{p} = \int (-i\hbar \partial \delta(q - q') / \partial q) |q\rangle \langle q' | dq dq'$ (operator pędu) lub

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

Operatory położenia i pędu są hermitowskie. To także daje ważną analogię z mechaniką klasyczną: $[\hat{q}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk}$ (po prawej stronie jest jeszcze operator jednostkowy, który opuszczamy w takich zapisach), gdzie $[\hat{X}, \hat{Y}] = \hat{X}\hat{Y} - \hat{Y}\hat{X}$ oznacza komutator. Uwaga: Dla macierzy (skończenie wymiarowych) $\text{Tr} \hat{X}\hat{Y} = \text{Tr} \hat{Y}\hat{X}$ więc $\text{Tr}[\hat{X}, \hat{Y}] = 0$, co przeczyłoby powyższemu wynikowi ($i\infty$), jednak w nieskończonym wymiarze może być inaczej. Operator Hamiltona jest hermitowski, tj. $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ jeśli L nie zmienia się przy jednoczesnym odwróceniu czasu, położenia i ewentualnym sprzężeniu zespolonym (bywają zespolone funkcje Lagrange'a), a tak musi być (tzw. twierdzenie/postulat CPT – charge/ładunek-parity/parzystość-time/czas) Jeśli L nie zależy jawnie od czasu to $\hat{U}(t, t') = \exp(\hat{H}(t - t')/i\hbar)$ Uwaga, jeśli L nie jest kwadratową funkcją prędkości (np. relatywistycznie) dla cząstki punktowej to jest problem. Można próbować wymusić formę kwadratową zamieniając jak klasycznie czas na czas własny, R.P. Feynman *Mathematical formulation of the quantum theory of electromagnetic interaction*, Phys. Rev. 80,



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

440 (1950), ale trzeba sztucznie wybierać określone funkcje własne. Na szczęście fundamentalne funkcje Lagrange'a w teorii pola (w pełni relatywistycznej!) są kwadratowe w prędkościach i problem znika. Jest to ściśle powiązane z dwoma etapami przechodzenia od mechaniki klasycznej do kwantowej: pierwszą kwantyzacją $q \rightarrow |\psi\rangle = \int \psi(q)|q\rangle dq$ i drugą kwantyzacją kiedy $\psi(q)$ traktujemy jako klasyczne "położenie" i zamieniamy $\psi \rightarrow |\Psi\rangle$ gdzie $|\Psi\rangle = \int D\psi \Psi[\psi]|\psi\rangle$ (całka po funkcjach, tj. wartościach nieznannej funkcji).

Analogicznie do mechaniki klasycznej możemy dokonywać ewolucji czasowej dla operatorów

$$\hat{X}(t) = \hat{U}^{-1}(t, t') \hat{X}(t') \hat{U}(t, t') \equiv \check{U}^{-1}(t, t') \hat{X}(t')$$

Tutaj \check{U} jest (super)operatorem ewolucji analogicznym do klasycznego, tj.

$$\check{U}(t, t') = \mathcal{T} \exp \int_{t'}^t \check{L}(t'') dt''$$

gdzie $\check{L}\hat{X} = [\hat{X}, \hat{H}]/i\hbar$. Odpowiednikiem gęstości prawdopodobieństwa jest hermitowski operator gęstości $\hat{\rho}$, unormowania $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$ (śląd $\text{Tr}\hat{A} = \int dq A(q, q)$). Zasadniczo $\hat{\rho}$ powinno być dodatnio określone, ale w zaawansowanej teorii pola z renormalizacją nie musi tak być. Operatory hermitowskie a więc i $\hat{\rho}$ można zdiagnozować, tj. zapisać w pewnej ortonormalnej bazie $|j\rangle$ do postaci $\sum_j p_j |j\rangle\langle j|$, $\sum_j p_j = 1$. Ewolucja $\hat{\rho}(t) = \check{U}(t, t') \hat{\rho}(t')$.

$$\langle \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \hat{C}(t_3) \rangle \equiv \text{Tr} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \hat{C}(t_3) \hat{\rho}(0)$$

Przyjmuje się, że wielkościom obserwowalnym odpowiadają operatory hermitowskie. Kwestią dyskusyjną jest uporządkowanie czasowe takich wielkości oraz interpretacja faktycznych pomiarów, co przekracza jednak ramy niniejszych rozważań.

Ważne: zamiast q dla cząstek o spinie 1/2 (cząstek Fermiego, fermionów, np. elektronów) używa się liczb antyprzemiennej (Grassmanna) tj. takich, że $\xi\eta = -\eta\xi$, więcej w części 12.4. Bardzo często opis kwantowy jest drastycznie upraszczany, np. ciągłe q zastępuje się liczbami naturalnymi a operator Hamiltona \hat{H} jest przybliżony lub wręcz zastąpiony.

9 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 (przypomnienie prawdopodobieństwa – część 14). 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



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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 punkty w przestrzeni fazowej bądź stany kwantowe (mikrostany). W celu zapewnienia odpowiedniego wymiaru trzeba jednak użyć bezwymiarowej miary przestrzeni fazowej

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

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 zacierza. Czynniki $k_j!$ uwzględniają nierozróżnialność cząstek w zbiorach k_j elementowych, a K ewentualne symetrie ciągłe, np. obrotowe. Niezmiennosc przy permutacjach odpowiada niezmienniczości przestrzeni fazowej, co zapewnia nam twierdzenie Liouville'a.

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 niezmiennosci przy permutacjach. 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 subaddytywnosc $S \leq S_A + S_B$ 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).

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 $\{\rho, H\} = 0$ lub $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$. W mechanice kwantowej oznacza to, że istnieje baza diagonalizująca $\hat{\rho}$ wspólna z taką bazą dla \hat{H} . Mogą istnieć inne wielkości zachowane np. liczba cząstek N lub pęd całkowity. 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 13.10.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

9.1 Rozkłady

Mikrokanoniczny

$H < E$ (ustalona energia E) bądź $H \in [U, U + \Delta U]$. Klasycznie można także wziąć $H = U$ (kwantowo nie, bo energia \hat{H} ma w skończonej objętości zwykle zbiór wartości numerowany liczbami naturalnymi a nie ciągły). Otrzymuje się $\rho = \text{const}$ w dozwolonym obszarze (makro-stanie) a kwantowo $\hat{\rho} = C \sum_k |k\rangle\langle k|$ gdzie k to (mikro)stany własne \hat{H} o wartościach własnych w dozwolonym zakresie. Podobnie postępujemy z innymi wielkościami zachowanymi np. N . Rozkład mikrokanoniczny jest bardzo niewygodny ze względu na sztuczne warunki. Dostajemy entropię S/k_B równą logarytmowi naturalnemu z dostępnej przestrzeni fazowej (mikro)stanów (klasycznie) lub liczby dostępnych (mikro)stanów (kwantowo).

Kanoniczny

Ustalamy $\langle H \rangle = U$ i np. N . Metodą mnożników Lagrange'a otrzymujemy $\rho = \exp(\beta(F - H))$ (także kwantowo tylko dopisujemy daszek nad H i $\rho: X \rightarrow \hat{X}$), gdzie $\beta = 1/k_B T$ a F jest energią swobodną Helmholtza. Taka identyfikacja wynika podstawienia do wzoru na entropię, energię $\langle H \rangle = -\partial\beta F/\partial\beta$ a jednoznaczność z dodatniej określoności $-\partial^2\beta F/\partial\beta^2 = \langle(\delta H)^2\rangle \geq 0$ dla $\delta H = H - \langle H \rangle$. Wygodniejszy rozkład niż mikrokanoniczny, ale ustalenie N bywa czasem kłopotliwe, zwłaszcza kwantowo. Mamy $\beta F = -\ln \int d\Gamma \exp(-\beta H)$ lub $\beta F = -\ln \text{Tr} \exp(-\beta \hat{H})$.

Ogólniejszy kanoniczny

Jeśli ustalimy wielkości $\langle X_j \rangle$ dla $j \leq k$ oraz X_j dla $j > k$ to dostajemy odpowiedni potencjał $\beta F(\tilde{P}_1, \dots, \tilde{P}_k, X_{k+1}, \dots)$, gdzie $\tilde{P}_j = \partial S/k_B \partial X_j$ (zwykły parametr termodynamiczny, nie funkcja ani operator!), oraz $\rho = \exp \beta F / \exp \sum_{j \leq k} \tilde{P}_j X_j$. Identyfikacja wynika ze wzoru na entropię, średnie $\langle X_j \rangle = -\partial\beta F/\partial\tilde{P}_j$ i dodatniości macierzy $-\partial^2\beta F/\partial\tilde{P}_j \partial\tilde{P}_m = \langle \delta X_j \delta X_m \rangle$ (uwaga: tutaj wyjątkowo kwantowo $\langle AB \rangle = \int_0^1 ds \text{Tr} \hat{\rho}^s \hat{A} \hat{\rho}^{1-s} \hat{B}$, jeśli X nie są wzajemnie przemienne).

Wielki kanoniczny

Ustalamy $\langle H \rangle$, $\langle N \rangle$ i średnie każdej (znanej) wielkości zachowanej. Podobnie jak w (ogólniejszym) kanonicznym otrzymujemy $\rho = \exp(\beta(-PV + \mu N - H))$ (kwantowo z daszkami także nad N i ewentualnie innymi wielkościami zachowanymi) gdzie P jest ciśnieniem (duża litera aby uniknąć kolizji z pędem p) a μ potencjałem chemicznym. Ogólniej $\rho = \exp \sum_j (-\tilde{P}_j X_j)$ dla kompletu wielkości zachowanych X_j łącznie z objętością. Tutaj P ma sens ciśnienia tylko w układzie jednorodnym, inaczej jest tylko stałą normalizacyjną (uwaga: V jest ustaloną liczbą, nie funkcją ani kwantowym operatorem, bez daszka, w odróżnieniu od pozostałych X). Stąd mamy $PV\beta = \ln \int d\Gamma \exp(\beta(\mu N - H))$ lub $PV\beta = \ln \text{Tr} \exp(\beta(\mu \hat{N} - \hat{H}))$ i ogólniej $PV\beta = \ln \int d\Gamma \exp \sum_j (-\tilde{P}_j X_j)$ lub $PV\beta = \ln \text{Tr} \exp \sum_j (-\tilde{P}_j \hat{X}_j)$ (suma bez V)



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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.

Warto także zauważyć, że kwantowa postać rozkładu kanonicznego i wielkiego kanonicznego przypomina operator ewolucji, w którym zastępujemy $(t-t')/i\hbar$ przez $-1/k_B T$, co ma ogromne konsekwencje praktyczne.

10 Przykłady klasyczne

10.1 Jednoatomowy gaz doskonały (nierelatywistyczny)

$$H = \sum_{j=1}^N |\vec{p}_j|^2 / 2m.$$

Rozkład mikrokanoniczny

$H < U$, a więc dostępna przestrzeń fazowa ma miarę kuli $3N$ wymiarowej o promieniu $\sqrt{2mU}$ (część 13.7) i czynnika objętościowego $V^N/N!(2\pi\hbar)^N$, czyli łącznie

$$((2mE\pi)^{3/2}V)^N / N!(2\pi\hbar)^{3N} (3N/2)!$$

stąd w granicy termodynamicznej, stosując wzór Stirlinga dla silni (część 13.6)

$$S/k_B = (3N/2) \ln(U/N) + N \ln(V/N) + (3N/2) \ln(m/3\pi\hbar^2) + 5N/2$$

Mamy też $U \equiv U = 2Nk_B T/2$ oraz $pV = Nk_B T = 2U/3$

Rozkład kanoniczny

$$\beta F = -N \ln \int d^3 p e^{-\beta |\vec{p}|^2 / 2m} - N \ln V + \ln N! + 3N \ln(2\pi\hbar)$$

co w granicy termodynamicznej daje

$$\beta F = -(3N/2) \ln(m/2\beta\pi\hbar^2) - N \ln(V/N) - N$$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Rozkład wielki kanoniczny

$$PV\beta = \ln \sum_N \frac{V^N e^{\beta\mu}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3p e^{-\beta|\vec{p}|^2/2m} / N! = \ln \sum_N (V e^{\beta\mu} (2m\pi/\beta)^{3/2} / (2\pi\hbar)^3)^N / N!$$

można to zwinąć do szeregu Taylora dla funkcji exp i otrzymamy

$$P\beta = e^{\beta\mu} (m/2\beta\pi\hbar^2)^{3/2}$$

i nie musieliśmy nawet stosować granicy termodynamicznej! Można sprawdzić, że wszystkie 3 wyniki są równoważne.

Rozkład Maxwella

W nierelatywistycznym gazie doskonałym można podać rozkład prawdopodobieństwa pędów

$$\rho(\vec{p}) = (\beta/2\pi m)^{3/2} e^{-\beta|\vec{p}|^2/2m}$$

W polu grawitacyjnym

Jeśli $\sum_{j=1}^N (|\vec{p}_j|^2/2m + mgz$ z słupie o podstawie A i wysokości L to wkład objętościowy do $-\beta F$ ulega zmianie $\ln V \rightarrow \ln A + \ln(1 - e^{-\beta mgL} - \ln(mg\beta))$. Dla $mgL \gg k_B T$ oznacza to dodanie o energii $k_B T N$.

10.2 Gaz doskonały cząsteczek

Możemy założyć że cząsteczki są sztywnymi prętami od długości l zakończonymi cząstkami o masach m_a i m_b . Ruch możemy opisać współrzędnymi środka masy $m = m_a + m_b$ i wzajemną odległością, odległością, tj. $m\vec{r} = m_a\vec{r}_a + m_b\vec{r}_b$ i $\vec{r}_l = \vec{r}_a - \vec{r}_b$. Energia kinetyczna jednej cząsteczki $T = m|\dot{\vec{r}}|^2/2 + m_l|\dot{\vec{r}}_l|^2/2$, gdzie $m_l = m_a m_b / m$ jest masą zredukowaną. Wobec zablokowania radialnego pręta, przestrzeń fazową tworzą \vec{r} oraz kąty θ, ϕ , $\vec{r}_l = (l \sin \theta \cos \phi, l \sin \theta \sin \phi, l \cos \theta)$ i hamiltonian jednej cząstki jest

$$H_1 = |\vec{p}|^2/2m + p_\theta^2/2m_l l^2 + p_\phi^2/2m_l l^2 \sin^2 \theta$$

Będziemy używać rozkładu kanonicznego. Potrzebujemy obliczyć całkę

$$\int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp(-\beta p_\theta^2/2m_l l^2 - \beta p_\phi^2/2m_l l^2 \sin^2 \theta)$$

Uwaga: nie dopisujemy jacobianu $\sin \theta$ bo jest on już tu jest tylko "ukryty". Całkowanie po ϕ i p_θ można wykonać w dowolnym momencie, natomiast trzeba scałkować po p_ϕ przed θ (aby nie wpaść w funkcje specjalne). Otrzymamy $8\pi^2 m_l / \beta$. Oznacza to, że od βF dla gazu jednoatomowego trzeba odjąć $N \ln(2m_l / \beta \hbar)$ i stąd $E = 5k_B T / 2$. Uwaga, jeśli cząsteczka jest z dwóch identycznych atomów, musimy dodać $N \ln 2$.



Gaz brył sztywnych

Przypomnienie: bryła sztywna to ciało o ustalonych odległościach wewnętrznych, szczegóły np. w podręczniku W. Rubinowicz, W. Królikowski *Mechanika teoretyczna* (PWN, Warszawa, 1995). Wynik dla gazu 2-atomowego można rozszerzyć na każde ciało sztywne liniowe (pręt) zastępując $m_l l^2$ przez I_0 – moment bezwładności względem środka masy na osi prostopadłej. Dla ciała dwu- i trójwymiarowego (także 3-atomowego) trzeba użyć opisu przez kąty Eulera dla obrotów ϕ (wokół z), θ (wokół y), ψ (ponownie wokół z). Wtedy wybieramy układ współrzędnych związany z bryłą w którym wektor prędkości kątowej

$$\vec{\omega} = \hat{B} \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \psi \sin \theta & \cos \psi & 0 \\ \cos \psi \sin \theta & -\sin \psi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{pmatrix}$$

Wtedy $p = \hat{B}^T \hat{I} \hat{B} \dot{q}$ (dla $q = \phi, \theta, \psi$), gdzie \hat{I} jest tensorem momentu bezwładności względem środka masy, czyli energia obrotowa $H = \dot{q}^T \hat{B}^T \hat{I} \hat{B} \dot{q} / 2 = p^T (\hat{B}^T \hat{I} \hat{B})^{-1} p / 2$. Zatem wkład obrotowy do $-\beta F$ jest

$$\ln \int \frac{dq dp}{K(2\pi\hbar)^3} \exp \left(-\beta p^T (\hat{B}^T \hat{I} \hat{B})^{-1} p / 2 \right)$$

co daje (patrz 13.5)

$$\ln \int \frac{dq}{K(2\pi\hbar)^3} \det -B(2\pi/\beta)^{3/2} \sqrt{\det \hat{I}} = \ln \left(\frac{8\pi^2}{K(2\pi\hbar)^3} (2\pi/\beta)^{3/2} \sqrt{\det \hat{I}} \right)$$

bo $\det B = -\sin \theta$. Tutaj czynnik K opisuje możliwe symetrie obrotowe bryły, np. kula $K = 8\pi^2$, walec 4π , stożek 2π , trójkąt równoramienny nierównoboczny 2, ostrosłup prawidłowy nierównoboczny n (liczba wierzchołków podstawy), graniastosłup prawidłowy nierównoboczny $2n$, czworościan foremny 12, sześcián 24, 12- i 20-ścian foremny 60. W każdym przypadku energia wzrasta o $3k_B T N / 2$ względem gazu jednoatomowego.

Energia kierunkowa

Jeśli hamiltonian jednocząstkowy zawiera potencjał kierunkowy (np. dipol w polu elektrycznym) to $H_d = \vec{D} \cdot \vec{l}$, a wybierając $\vec{D} = (0, 0, C/l)$ mamy $H_d = C \cos \theta$. Oznacza to dodanie do wkładu obrotowego w $-\beta F$: $\ln \sinh(C\beta) - \ln(C\beta)$. Wtedy też $\langle \cos \theta \rangle = \coth(C\beta) - 1/C\beta$ co daje $C/3k_B T$ dla $C \ll k_B T$ oraz 1 dla $C \gg k_B T$.

10.3 Twierdzenie Gibbsa

Jeśli w mieszaninie cząsteczki nie "widzą się" to $H = \sum_a H_a$ gdzie a indeksuje składniki. Zatem z rozkładu kanonicznego (albo wielkiego kanonicznego) $F = \sum_a F_a$.



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

10.4 Gaz ultrarelatywistyczny

$m = 0$, $H_1 = c|\vec{p}|$. Obliczamy całkę $\int d^3p e^{-\beta cp} = 8\pi(c\beta)^{-3}$ czyli

$$\beta F = 3N \ln \beta - N \ln(8\pi) + 3N \ln(2\pi\hbar/c) - N \ln(V/N) - N$$

Wynika stąd także $E = 3Nk_B T$.

10.5 Gaz relatywistyczny

$H_1 = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$. Obliczamy

$$4\pi \int dp p^2 \exp(-\beta \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}) = \frac{4\pi}{(mc)^3} \int_0^\infty dx x^2 \exp(-\beta mc^2 \sqrt{1+x^2})$$

W ostatniej całce można postawić $x = \sinh u$ i otrzymać $(\beta mc^2)^{-1} K_2(\beta mc^2)$, gdzie K jest jedną z funkcji specjalnych Bessela (szczegółowo opisaną w każdych zaawansowanych tablicach matematycznych, programach matematycznych i wikipedii). Stąd

$$\beta F = N \ln((mc)^3 \beta mc^2 (3\pi\hbar)^3 / 4\pi) - N \ln K_2(\beta mc^2) - N \ln(V/N) - N$$

Uwaga: w granicy nierelatywistycznej (duże β) wynik różni się od poprzednio otrzymanego o wyraz $N\beta mc^2$ odpowiadający energii spoczynkowej, której wcześniej nie uwzględnialiśmy. Dla porównania w 1 wymiarze mamy całkę

$$\frac{2}{mc} \int_0^\infty dx \exp(-\beta mc^2 \sqrt{1+x^2}) = 2K_1(\beta mc^2)/mc$$

a w dwóch

$$\frac{2\pi}{(mc)^2} \int_1^\infty y dy e^{-\beta mc^2 y} = \frac{2\pi}{(mc)^2} \frac{1 + \beta mc^2}{(\beta mc^2)^2} e^{-\beta mc^2}$$

Tak naprawdę też otrzymaliśmy funkcję Bessela $K_{3/2}$, ale ona akurat wyraża się przez funkcje elementarne. We wszystkich przypadkach jest spełnione równanie stanu $PV = Nk_B T$, jedynym warunkiem jest brak oddziaływania cząsteczek, czyli funkcja Hamiltona jest sumą wkładów od każdej cząsteczki osobno i nie ma zmiennego zewnętrznego potencjału.

10.6 Oscylator harmoniczny

$H = mp^2/2 + m\omega^2 x^2/2$. Całka

$$\int dp dx e^{-\beta mp^2/2 - \beta m\omega^2 x^2/2} = 2\pi/\beta\omega$$

Skąd $\beta F = \ln(\beta\omega\hbar)$. Dla N identycznych (ale rozróżnialnych) oscylatorów wynik mnożymy przez N , ewentualnie jeszcze przez liczbę wymiarów (np. 3). Nie ma objętości, bo potencjał harmoniczny lokalizuje cząstkę. W takich sytuacjach wystarcza rozkład kanoniczny (nie trzeba wielkiego). Można oczywiście umownie rozstawić oscylatory w pewnej objętości. Wrócimy do takich pytań badając drgania sieci krystalicznej.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

10.7 Twierdzenie Bohra-van Leeuwen

Magnetyzacja może wystąpić jedynie w obecności prądów, bo $\nabla \times \vec{M} = \vec{j}$. Pokażemy, że $\langle \vec{v} \rangle = 0$ (czyli $\vec{j} = 0$) w klasycznym układzie z polem magnetycznym. Założenia: Prędkości rzeczywiste zależą liniowo od uogólnionych, $v_j = \sum_m V_{jm}(q) \dot{q}_m$, funkcja Lagrange'a ma postać dla $L = L_0(q, \dot{q}) + \sum_j A_j(q) e_j v_j$ gdzie e_j jest ładunkiem (np. różne cząstki mogą mieć różne ładunki) natomiast A_j jest składową potencjału magnetycznego. Zakładamy także parzystość $L_0(q, \dot{q}) = L_0(q, -\dot{q})$. Zatem

$$p_m = \pi_m + \sum_j A_j(q) e_j V_{jm}(q), \quad \pi_m = \partial L_0 / \partial \dot{q}_m$$

a więc $H(q, p) = \sum_m \pi_m \dot{q}_m - L_0 = \tilde{H}(q, \pi)$. Tutaj H jest funkcją q i p ale prawa strona zależy od π , \dot{q} i q a więc de facto od π i q , bo zależność między π i \dot{q} jest jednoznaczna. Ponadto z symetrii L_0 wynika, że $\pi(q, -\dot{q}) = -\pi(q, \dot{q})$ a więc także $\dot{q}(q, -\pi) = -\dot{q}(q, \pi)$ i \tilde{H} jest parzystą funkcją π , tj. $\tilde{H}(q, \pi) = \tilde{H}(q, -\pi)$. Przy obliczaniu $\langle \dot{q} \rangle$ musimy obliczyć

$$\int \frac{dp}{C} \dot{q} \exp(-\beta H(q, p)) = \int \frac{d\pi}{C} \dot{q} \exp(-\beta \tilde{H}(q, \pi)) = 0$$

Tutaj C jest stałą normalizacyjną, wykorzystaliśmy przesunięcie $p \rightarrow \pi$, a zero otrzymujemy z faktu, że funkcja podcałkowa jest iloczynem parzystej $\exp(-\beta \tilde{H})$ i nieparzystej \dot{q} względem π . Zatem nie ma prądów i nie ma magnetyzacji! W uproszczeniu oznacza to, że magnetyzmu nie można wyjaśnić klasycznie. Nie jest to do końca prawdą, bo wystarczyłoby zrezygnować z założeń dotyczących funkcji Lagrange'a. Historycznie zamiast tego wybrano opis kwantowy, gdzie pozornie funkcja Lagrange'a jest taka sama, ale inne są zasady liczenia (co w sumie wychodzi na to samo).

10.8 Gaz Tonksa

Jednowymiarowy gaz sztywnych prętów o długości l i masie m , które nie mogą zachodzić na siebie. Jeśli całkowita dostępna długość jest L (zamiast objętości) to N prętów efektywnie zabiera Nl długości i możemy obliczyć βF jak dla jednowymiarowego gazu z długości (objętości) $L - Nl$, czyli

$$\beta F = (1/2) \ln(2\pi \hbar^2 \beta / m) - N \ln(L/N - l) - N$$

Metody tej nie można zastosować w wyższych wymiarach (nie wystarczy odjąć zajętą objętość).

11 Przykłady kwantowe

11.1 Model dwupoziomowy

Zakładamy N niezależnych układów 2-poziomowych (spiny, kropki kwantowe, uproszczone atomy), opisywanych za pomocą stanów $|+\rangle$ i $|-\rangle$ takich, że $\hat{H}|\pm\rangle = \pm\epsilon|\pm\rangle$, gdzie ϵ jest usta-



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

loną dodatnią energią. Wystarczy rozważyć stany własne, dzięki czemu problem w zasadzie można rozwiązać metodami klasycznymi

Rozkład mikrokanoniczny

Niech N_{\pm} oznacza liczbę czastek w stanach $|\pm\rangle$. Oczywiście $N_+ + N_- = N$ a energia $E = \epsilon(N_+ - N_-)$. Liczba stanów o ustalonej energii (wyznaczonej jednoznacznie przez N_{\pm} jest liczbą kombinacji czyli

$$S/k_B = \ln \binom{N}{N_+} = \ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!$$

Ze wzorów Stirlinga (część 13.6) w granicy termodynamicznej otrzymamy

$$S/k_B = -N_+ \ln(N_+/N) - N_- \ln(N_-/N) = N \ln 2 - \frac{1}{2} \sum_{\pm} (N \pm E/\epsilon) \ln(1 \pm E/N\epsilon)$$

gdzie skorzystaliśmy z $N_{\pm} = N/2 \pm E/2\epsilon$

Rozkład kanoniczny

Teraz jest prościej, bo możemy liczyć układy niezależnie i zsumować

$$\beta F = -N \ln(2 \cosh(\beta\epsilon))$$

Wyniki są oczywiście równoważne. Zauważmy też, że dla $E > 0$ otrzymamy $T < 0$. Jest to związane z faktem, że energia jest ograniczona od góry, co może zdarzyć się tylko wyjątkowo w pewnych sytuacjach kwantowych (tzw. odwrócenie populacji), przy szerokich przerwach energetycznych w kryształach lub zablokowanych wyższych energiach i jedynie w przybliżeniu (jest to stan nietrwwały).

11.2 Oscylator harmoniczny

Przypomnienie diagonalizacji w części 12.3. Jeden lub N kopii o częstości ω . Obliczamy sumę

$$\sum_{n \geq 0} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega)}$$

a więc $\beta F = (N) \ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2))$. Warto zauważyć, że w granicy dużych temperatur (małe β) wynik pokrywa się z klasycznym. Jest to jednocześnie uzasadnienie czynnika $2\pi\hbar$ w klasycznej przestrzeni fazowej.



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

11.3 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 (patrz także część 12.4). natomiast \hat{n} jest operatorem liczby obsadzeń danego stanu. Wtedy baza stanów własnych jest numerowana wartościami własnymi \hat{n} czyli n . Dla fermionów (cząstki o spinie $1/2$, np. elektrony, nazwa od nazwiska fizyka Fermi, patrz część 12.4) $n = 0, 1$ (to ograniczenie to tzw. zakaz Pauliego), a 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 fermionów

$$1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}$$

a dla bozonów

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

Można to zapisać jednym wzorem $(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)})^{\pm 1}$, gdzie górny znak jest dla fermionów a dolny dla bozonów i tej konwencji będziemy się odtąd trzymać, kiedy chcemy rozważać oba przypadki jednocześnie. Zatem

$$PV\beta = \pm \sum_j \ln(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_j)})$$

Łatwo policzyć także średnie liczby obsadzeń $\langle \hat{n}_j \rangle = (e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \pm 1)^{-1}$. 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 sumę można zastąpić całką $\sum_j \rightarrow \int d^3j$, a miarę zamienić na pędową $\int d^3j = V \int d^3p / (2\pi\hbar)^3$ (bo $V = L_1 L_2 L_3$), a więc

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

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 $\epsilon(p)$. Zauważmy też, że granica klasyczna oznacza $-\mu\beta \gg 1$ czyli logarytm można rozwinąć w szereg Taylora i wziąć najniższy wyraz

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



Jak widać w granicy klasycznej nie ma różnicy pomiędzy fermionami i bozonami. Wynika to z faktu, że większość stanów i tak jest pusta. Oczywiście dokładną równość z przypadkiem klasycznym dostajemy tylko gdy klasycznie $H(p) = \epsilon(p)$ (a więc np. $H = p^2/2m$, cp lub $c\sqrt{(mc)^2 + p^2}$) i mamy tylko pęd (nie ma np. spinu). W przeciwnym razie musimy pomnożyć wynik przez liczbę dostępnych konfiguracji spinu, pasm itp. Zauważmy też, że rozwinięcie logarytmu w szereg Taylora można wykorzystać do wyrażenia wyniku kwantowego przez sumę klasycznych

$$P\beta = \mp \sum_{j \geq 1} (\mp 1)^j (P\beta)_{cl}(j\beta, \mu)/j$$

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

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

ponieważ

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

Dla gazu nierelatywistycznego $\epsilon(p) = p^2/2m$ 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

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

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

$$P\beta = \frac{A}{(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}} \int dx x^{\alpha+1} \frac{z e^{-x}}{1 \pm z e^{-x}}$$

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 specjalne Γ (patrz część 13.6) oraz tzw. polilogarytm

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



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

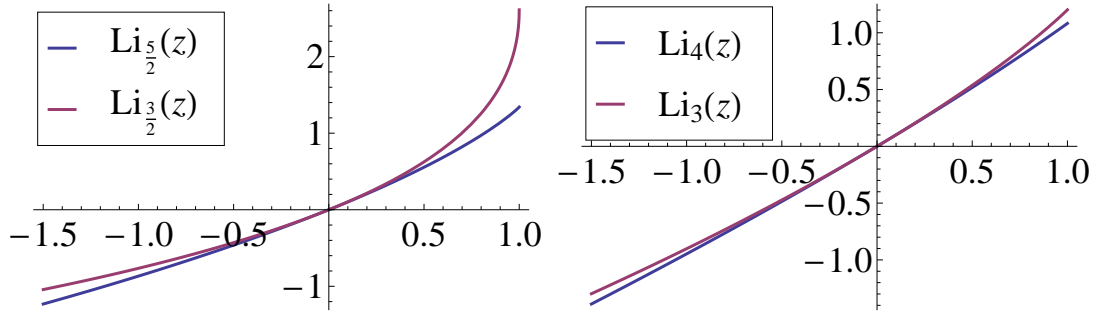


Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

w następujący sposób

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

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:

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

Mamy także koncentrację

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

Dzieląc stronami dostajemy

$$P\beta/n \simeq \frac{1 \mp z/2^{\alpha+2}}{1 \mp 2z/2^{\alpha+2}} \simeq 1 \pm z/2^{\alpha+2} \simeq 1 \pm \frac{(\alpha+1)\beta^{\alpha+1}}{A\Gamma(\alpha+2)2^{\alpha+2}}$$

Jak widać ciśnienie fermionów jest trochę większe a bozonów trochę mniejsze. Te pierwsze się "nie lubią", więc jakby odpychają, a te drugie "lubią" i trochę przyciągają, mimo że jawnie nie zakładaliśmy żadnych oddziaływań (są one "ukryte" w naturze opisu kwantowego).

11.4 Gazy kwantowe w niskich temperaturach

Gaz fermionów

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

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



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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, 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

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

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.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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 holomorfczne), dla innych liczb można je tylko wyznaczyć numerycznie (np. z definicji granicy szeregu).

Przykładem bozonów z $\mu = 0$ są fotony, których liczba nie jest ustalona. W 3 wymiarach relatywistyczne A musimy jeszcze pomnożyć przez 2 polaryzacje i ostatecznie

$$P = (k_B T)^4 \pi^2 / 60 (\hbar c)^3, \quad U = V (k_B T)^4 \pi^2 / 15 (\hbar c)^3$$

bo $\Gamma(4) = 3! = 6$. Jest to prawo Plancka, w którym charakterystyczny jest brak granicy klasycznej, bo występuje stała Plancka w mianowniku i nie da się jej pozbyć w żadnej granicy. Tak musi być, bo właśnie energia promieniowania elektromagnetycznego doprowadziła do powstania mechaniki kwantowej (i stałej Plancka).

Z kolei 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



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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. Beztrosko 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

$$P_0\beta V = -\ln(1 - e^{\mu\beta}) \simeq -\ln(-\beta\mu), N_0 = (e^{-\mu\beta} - 1)^{-1} \simeq (-\mu\beta)^{-1}$$

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

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



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

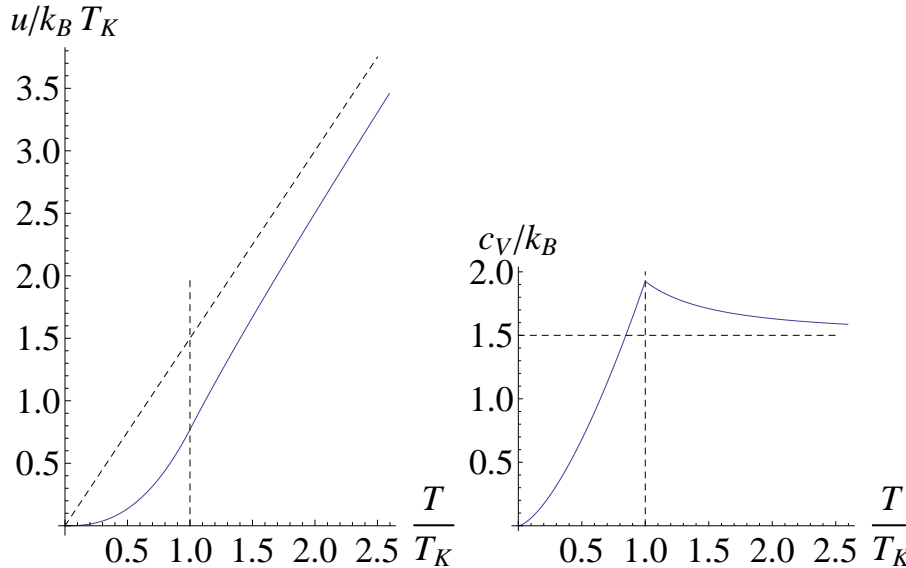
a więc w punkcie krytycznym $45\zeta(5/2)k_B/8\zeta(3/2)T_K \simeq 2,889k_B/T_K$. Z kolei powyżej T_K żmudne przekształcenia prowadzą do

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

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 dystukując 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 $x = (-\mu\beta)^{1/2} \text{tg}^2 \phi$, 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 zaczynają 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 podejmiemy. 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.

11.5 Kwantowe twierdzenie Gibbsa

Jeśli operator Hamiltona a także liczby cząstek jest sumą niezależnych części to

$$P = \sum_a P_a(\mu_a, T)$$

gdzie po prawej stronie każdy składnik jest czysty.

11.6 Drgania kryształów – teoria Debye’a

Ze względu na dodatkowe komplikacje nie rozważamy kwazikryształów ani szkielek.

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 położenia 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!)

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

Dokładna postać V_l (dla $l = j - n$) jest nieistotna, istotna jest natomiast zależność od różnicy wychyleń, bo kryształ 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 sześciangu) możemy uwzględnić oddziaływania wzdłuż kierunków osi, przekątnych prostopadłych do osi i przekątnych sześciangu. Następnym krokiem jest przejście do bazy falowej (szereg Fouriera)

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



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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

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

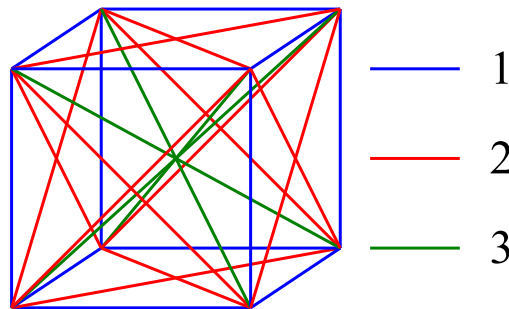
gdzie \vec{r}_e jest wektorem łączącym komórki elementarne wzdłuż kierunku \vec{e} , $\vec{r}_e = r_e \vec{e}$ (jeśli uwzględniamy następnich sąsiadów, wtedy więcej takich wektorów ma ten sam kierunek i po wszystkich sumujemy). Uwaga: tak naprawdę musimy rozbić w_k na część rzeczywistą i urojoną i sumować 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 częstością 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 rozpartywanym 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 świetlnymi), także o niezachowanej liczbie. Granica klasyczna oznacza teraz jedynka 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 krzystalach ograniczamy się do jednej strefy Brillouina (patrz część 12.5). Ogólnie $(2\pi)^{-3} \oint d^3k = n$ (koncentracja komórek elementarnych) bo liczba k jest równa liczbie komórek elementarnych. 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) 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



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

jest kierunkiem \vec{k} . dla każdego k możemy napisać macierz

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

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 $\omega_{ka} = k c_a(\vec{e}_k)$ a więc

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

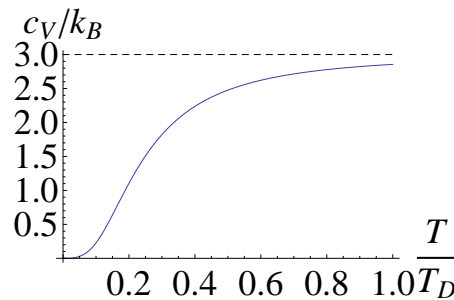
ostatnią sumę można także zapisać $\text{Tr} \hat{C}^{-3} = \text{Tr} \hat{D}^{-3/2}$. W przypadku izotropowym $\sum_a c_a^{-3} = c_L^{-3} + 2c_T^{-3}$ i $g(\omega) = \omega^2 (c_L^{-3} + 2c_T^{-3}) / 2\pi^2$, jednak w każdym przypadku możemy napisać $g(\omega) = \alpha \omega^2$, gdzie α jest pewną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

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

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



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

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 krystalu i utratę porządku. Warunkiem "bezpieczeństwa" krystalu, 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

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

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

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

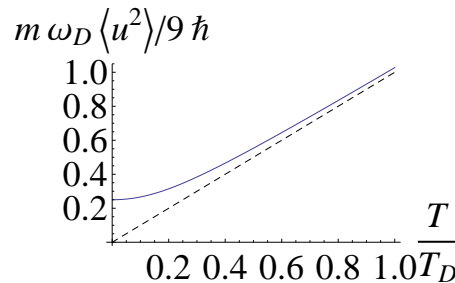
a w kwantowej (niskie temperatury)

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

(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:



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

11.7 Paramagnetyzm

Prosty model paramagnetyzmu opiera się na spinie (patrz część 12.6). Jeśli zbiór spinów cząstek ma oddziaływać jak $\sim \vec{S}_j \cdot \vec{S}_l = (|\vec{S}_j + \vec{S}_l|^2 - |\vec{S}_j|^2 - |\vec{S}_l|^2)/2$ to wielkością zachowaną jest

$$\vec{\mathcal{M}} = \sum_j \mu \vec{S}_j$$

gdzie μ jest momentem magnetycznym. Ma to także uzasadnienie elektrodynamice kwantowej gdzie spin pojawia się w kombinacji w polu magnetycznym, np. w równaniu Pauliego mamy wyraz $-e\vec{S} \cdot \vec{B}/m$. Wtedy można obliczyć potencjał Gibbsa dla $H = 0$ (ignorujemy wszystkie oddziaływania)

$$\beta G(T, B) = -\ln \text{Tr} \exp(\beta \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B})$$

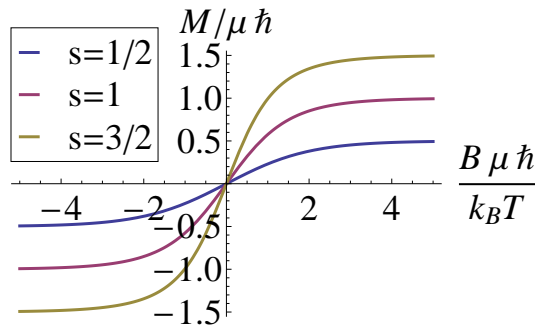
Tu $G = F - \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$. Równoważnie można napisać $H(B) = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$. W takim razie $\vec{\mathcal{M}} = N\vec{M} = -(\partial G/\partial \vec{B})_T$. W przypadku spinu $\beta G = -N \ln \text{Tr} \exp(\mu\beta \vec{S} \cdot \vec{B})$. Bez straty ogólności przyjmijmy $\vec{B} = (0, 0, B)$. Wtedy

$$\sum_{l=-s}^s \exp(l\hbar\mu\beta B) = \frac{e^{(s+1)\hbar\mu\beta B} - e^{-s\hbar\mu\beta B}}{e^{\hbar\mu\beta B} - 1} = \frac{\sinh((s+1/2)\hbar\mu\beta B)}{\sinh(\hbar\mu\beta B/2)}$$

skąd

$$M = (s+1/2)\hbar\mu \coth((s+1/2)\hbar\mu\beta B) - (\hbar\mu/2) \coth(\hbar\mu\beta B/2).$$

W wysokich temperaturach lub dla małych B wykorzystujemy przybliżenie $\coth(x) \simeq 1/x + x/3$, co daje $M \simeq s(s+1)(\hbar\mu)^2 B/3k_B T$ czyli tzw. prawo Curie. W niskich temperaturach $\coth(x) \simeq \text{sgn}(x)$ czyli $M \simeq \text{sgn}(B)s\hbar\mu$ osiąga nasycenie niezależne od B . Na wykresach wygląda to następująco:



11.8 Model Isinga

Ising zaproponował pozornie prosty model, które miał opisywać zarówno para- jak i ferromagnetyzm. Polega on na rozpatrywaniu spinów 1/2 rozłożonych na sieci w węzłach o całkowitych



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

współrzędnych (ale można użyć dowolnej sieci) oddziałujących jednokierunkowo, $\sim S_{zj}S_{zm}$ w polu $(0, 0, B)$ Zatem w bazie własnej spinów

$$H = - \sum_{(jl)} J_{jl} \sigma_j \sigma_l$$

gdzie $\sigma = \pm 1$ a J jest siłą oddziaływania (dla ferromagnetyków przyjmujemy $J > 0$) a także $S_z = \hbar\sigma/2$. Zatem

$$\beta G = - \ln \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\sum_{(jl)} \beta J_{jl} \sigma_j \sigma_l + \sum_j \beta B \hbar \mu \sigma_j / 2 \right]$$

gdzie sumujemy po wszystkich kombinacjach σ . Rozpatrzmy przypadek jednowymiarowy gdzie J jest niezerowe tylko dla najbliższych sąsiadów. Kluczem do rozwiązania jest wykorzystanie struktury łańcucha.

$$A = \sum_{\{\sigma\}} \exp \sum_j (J \sigma_j \sigma_{j+1} + \tilde{B}(\sigma_j + \sigma_{j+1})/2)$$

gdzie $\tilde{J} = \beta J$ oraz $\tilde{B} = B \hbar \mu \beta / 2$. Mamy bowiem $A = \text{Tr} \hat{V}^N$ gdzie V jest macierzą wartości wkładu j -tego "ogniwa", tzw. macierzą przejścia

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} e^{\tilde{J} + \tilde{B}} & e^{-\tilde{J}} \\ e^{-\tilde{J}} & e^{\tilde{J} - \tilde{B}} \end{pmatrix}$$

Z drugiej strony $\text{Tr} \hat{V}^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N$, gdzie λ_{\pm} to dwie wartości własne \hat{V} . W granicy dużych N (termodynamicznej) zostaje tylko większa z tych dwóch wartości. Obliczmy $\lambda_{\pm} = e^{\tilde{J}} \cosh \tilde{B} \pm \sqrt{e^{2\tilde{J}} \sinh^2 \tilde{B} + e^{-2\tilde{J}}}$ czyli większa jest λ_+ i ostatecznie

$$G = -Nk_B T \ln \left(e^{\tilde{J}} \cosh \tilde{B} + \sqrt{e^{2\tilde{J}} \sinh^2 \tilde{B} + e^{-2\tilde{J}}} \right)$$

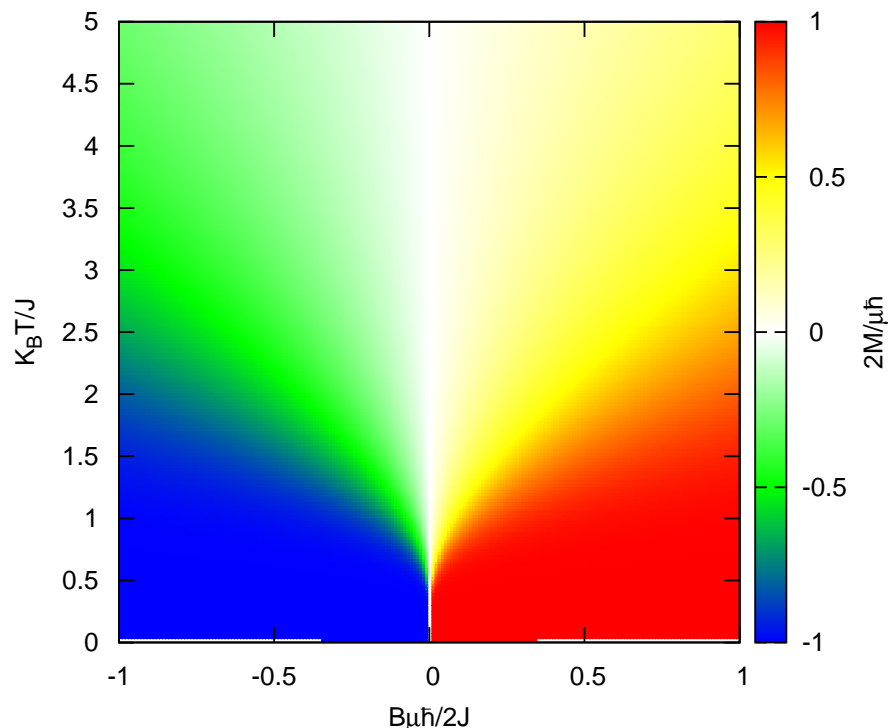
Niestety, z tego otrzymamy M jako ciągłą funkcję T i B , a więc $M(B = 0) = 0$ czyli nie ma ferromagnetyzmu. Zachowanie

$$M = \frac{\sinh(B\beta\hbar\mu/2)\mu\hbar/2}{\sqrt{\sinh^2(B\beta\hbar\mu/2) + e^{-4\beta J}}}$$

można prześledzić na wykresie:



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Okazuje się, że w 1 wymiarze nie ma co liczyć na ferromagnetyzm i jakiegokolwiek przemiany fazowe (o ile oddziaływania mają krótki zasięg). Ferromagnetyzm (poniżej pewnej temperatury) występuje natomiast w 2-wymiarowej wersji modelu Isinga, którą dla $B = 0$ można rozwiązać ściśle, także znajdując M , jest to jednak bardzo trudne, szczegóły można znaleźć np. w książce B.M. McCoy and T.T. Wu, *The Two-Dimensional Ising Model* (Harvard University Press, Cambridge, 1973). Trójwymiarową wersję rozwiązano tylko w przybliżeniu, choć można pokazać (tzw. argument Peierlsa), że ferromagnetyzm też wtedy występuje.



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Uzupełnienia

12 Fundamenty fizyczne

12.1 Najważniejsze funkcje Lagrange'a i Hamiltona

Dla cząstek punktowych

- Cząstka nierelatywistyczna ("zwykła") w polu zewnętrznym Φ : $L = m\dot{x}^2/2 - \Phi(x, t)$, $H = p^2/2m + \Phi$ (1 wymiar), $L = m|\dot{\vec{r}}|^2/2 - \Phi(\vec{r}, t)$, $H = |\vec{p}|^2/2m + \Phi(\vec{r}, t)$
- We współrzędnych sferycznych $|\dot{\vec{r}}|^2 = \dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2$, $|\vec{p}|^2 = p_r^2 + p_\theta^2/r^2 + p_\phi^2/(r\sin\theta)^2$.
- W polu elektromagnetycznym $L = m|\dot{\vec{r}}|^2/2 - e\Phi(\vec{r}, t) + e\vec{A}\cdot\dot{\vec{r}}$ (e ładunek, $\Phi(\vec{r}, t)$ potencjał elektryczny, $\vec{A}(\vec{r}, t)$ potencjał magnetyczny, $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$) $H = |\vec{p} - e\vec{A}|^2/2m + e\Phi(\vec{r}, t)$
- Cząstka relatywistyczna (w teorii względności) $m|\dot{\vec{r}}|^2/2 \rightarrow -mc\sqrt{c^2 - |\dot{\vec{r}}|^2}$, $|\vec{p}|^2/2m \rightarrow c\sqrt{(mc)^2 + |\vec{p}|^2}$
oraz $|\vec{p} - e\vec{A}|^2/2m \rightarrow c\sqrt{(mc)^2 + |\vec{p} - e\vec{A}|^2}$

Dla pól (skrótowe oznaczenie $\partial_t \equiv \partial/\partial t$)

- Pole skalarne (Kleina-Gordona) $\psi(\vec{r}, t)$ (tak jakby w każdym punkcie było inne "położenie" ψ)

$$L = \int \frac{d^3r}{2} ((\partial_t\psi)^2 - c^2|\nabla\psi|^2 - m^2c^4\psi^2/\hbar^2)$$

kwantowa stała Plancka \hbar jest celowa, to jest już pierwsza kwantyzacja!

$$H = \int \frac{d^3r}{2} (\pi^2 + c^2|\nabla\psi|^2 + m^2c^4\psi^2/\hbar^2)$$

gdzie $\pi = \partial_t\psi$ jest tu pędem!

- Zespolone pole skalarne $\psi = (\psi_r + i\psi_i)/\sqrt{2}$ (kombinacja 2 pól rzeczywistych $\psi_{r,i}$)

$$L = \int d^3r (|\partial_t\psi|^2 - c^2|\nabla\psi|^2 - m^2c^4|\psi|^2/\hbar^2)$$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Pędy $\pi^* = \partial_t \psi$

$$H = \int d^3r (|\pi|^2 + c^2 |\nabla \psi|^2 + m^2 c^4 |\psi|^2 / \hbar^2)$$

- Pole Fermiego-Diraca $\psi(\vec{r}, t)$, wektor 4-wymiarowy, tzw. bispinor o składowych ψ_a , $a = 1, 2, 3, 4$

$$L = \int d^3r \hbar \psi^\dagger (i \partial_t \psi + c i \vec{\alpha} \cdot \nabla - m c^2 \alpha_0 / \hbar) \psi$$

gdzie α to macierze 4×4 w postaci blokowej

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \alpha_j = \begin{pmatrix} -\sigma_j & 0 \\ 0 & \sigma_j \end{pmatrix}$$

gdzie I jest dwuwymiarową macierzą jednostkową a σ macierzami Pauliego, tj.

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Wtedy $\pi = i \hbar \psi^\dagger$ czyli

$$H = \int d^3r \hbar \psi^\dagger (-c i \vec{\alpha} \cdot \nabla + m c^2 \alpha_0 / \hbar) \psi = \int d^3r \pi (-c \vec{\alpha} \cdot \nabla - i m c^2 \alpha_0 / \hbar) \psi$$

- Włączenie oddziaływania z polem elektromagnetycznym dla zespolonego pola skalarnego i Fermiego-Diraca wykonujemy przez zastąpienie $\partial_t \rightarrow \partial_t + i e \Phi / \hbar$, $\nabla \rightarrow \nabla - i e \vec{A} / \hbar$ gdzie e ładunek pola.
- Pole elektromagnetyczne $\vec{A}(\vec{r}, t)$, $\Phi(\vec{r}, t)$

$$L = \int d^3r \left(\frac{\epsilon_0}{2} |\vec{E}|^2 - \frac{1}{2\mu_0} |\vec{B}|^2 \right)$$

gdzie $\vec{E} = -\nabla \Phi - \partial_t \vec{A}$, $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$. Problemem jest brak pochodnej czasowej Φ . Rozwiązanie jest zależne od wyboru cechowania:

a) Coulomba $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Brak niezmienniczości relatywistycznej. Wtedy efektywne pole jest skalarne o masie $m = 0$ i 2 stopniach swobody (polaryzacje poprzeczne \vec{A} ; Φ jest "martwym" polem).

b) Lorentza $w = (c^{-2} \partial_t \Phi + \nabla \cdot \vec{A})$. Zgodne z teorią względności (niezmiennicze). Można ustalić $w = 0$ lub dopisać do funkcji Lagrange'a $-\int d^3r \xi w^2$ z rzeczywistym $\xi > 0$. W drugim przypadku sprawia to kłopoty przy kwantowaniu, bo nie da się uratować dodatniości operatora gęstości (rachunkowo jednak nie jest to takie straszne i ujemności nie "widać"). Technicznie dodaje się także wyraz

$-\mu^2 \int d^3r (\Phi^2 / c^2 - |\vec{A}|^2)$ z małym μ , które na końcu obliczeń zmienia się na zero.

W obu przypadkach H wyprowadza się jak dla pola skalarnego, przypadki $\Phi = 0$ dla a) i b) przy $w = 0$ pokrywają się.



12.2 Kwantowanie metodą całek po trajektoriach

Weźmy całkę

$$\int Dq \exp \int im\dot{x}^2 dt / 2\hbar$$

dla krótkiego czasu Δt mamy z zespolone całki Gaussa

$$\int (dq'/C) \exp(im(q-q')^2/2\hbar\Delta t) = \int (d\Delta q/C) \exp(im\Delta q^2/2\hbar\Delta t) = \sqrt{2i\pi\Delta t\hbar/m}/C$$

skąd $C = \sqrt{2i\pi\Delta t\hbar/m}$ (dla zbieżności trzeba wziąć $\Delta t \rightarrow \Delta t - i\epsilon$ gdzie ϵ jest maleńką liczbą rzeczywistą). Na funkcjach

$$\begin{aligned} \int (dq'/C) \exp(im(q-q')^2/2\hbar\Delta t)\psi(q') &= \int (d\Delta q/C) \exp(im\Delta q^2/2\hbar\Delta t)\psi(q-\Delta q) \\ &\simeq \int (d\Delta q/C) \exp(im\Delta q^2\hbar/2\Delta t)[\psi(q) - \Delta q\psi'(q) + \Delta q^2\psi''(q)/2] = \psi(q) - (\Delta t\hbar/2mi)\psi''(q) \end{aligned}$$

gdzie $\Delta q = q - q'$ i wzięliśmy początkowe wyrazy szeregu Taylora (wyższe szybciej znikają w granicy $\Delta r \rightarrow 0$ i dlatego są nieistotne). Stąd właśnie $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$ oraz $\hat{p}\psi = -i\hbar\psi'$. Uwaga: w ogólności dla całek typu $\exp \sum_{kl} \int iA_{kl}(q)\dot{q}_k\dot{q}_l dt$ i macierzy rzeczywistej symetrycznej $A_{ij} = A_{ji}$ trzeba całkować po elemencie objętości proporcjonalnym do $\sqrt{\det Adq}$. Wynik jest niejednoznaczny kiedy A_{ij} zależy q_i lub q_j i trzeba wtedy podać sposób interpretacji (tzw. problem Ito i Stratonowicza, którzy podali dwie różne interpretacje takich całek)

12.3 Klasyczny i kwantowy oscylator harmoniczny

$L = m\dot{x}^2/2 + m\omega^2 x^2/2$, $H = p^2/2m + m\omega^2/2$, $\omega > 0$. Ruch klasyczny $x = x_0 \cos(\omega t + \phi_0)$, gdzie stałe A i ϕ_0 to odpowiednio amplituda i faza początkowa.

Kwantowo wprowadza się operatory $\hat{a} = \hat{x}\sqrt{m\omega/2\hbar} + i\hat{p}/\sqrt{2m\omega\hbar}$ i \hat{a}^\dagger o własności $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ (wyprowadzonej z $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$). Dzięki temu można zapisać

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger)/2 = \hbar\omega(\hat{n} + 1/2)$$

gdzie $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ jest operatorem hermitowskim dodatnio określonym. Niech \hat{n} ma ortonormalne stany własne $|n\rangle$ z wartościami własnymi n . Wtedy $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ oraz $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$. Z dodatniej określoności $n \geq 0$, a więc możliwe są tylko liczby naturalne nieujemne $0, 1, 2, \dots$. Stan podstawowy $|0\rangle$ ma własność $\hat{a}|0\rangle = 0$ a więc w reprezentacji położeniowej $|0\rangle = \int dx\psi_0(x)|x\rangle$

$$\psi_0(x) = (m\omega/2\pi\hbar)^{1/4} \exp(-m\omega x^2/2\hbar)$$

Stany $|n\rangle$ mają reprezentację położeniową

$$\psi_n(x) = \psi_0(x)H_n(x\sqrt{m\omega/\hbar})/\sqrt{2^n n!}$$

gdzie H_n jest tzw. wielomianem Hermite'a.



12.4 Pola kwantowe

Pole skalarne

Funkcja Lagrange'a i Hamiltona dla pola skalarnego (Kleina-Gordona) ma strukturę przypominającą oscylator harmoniczny, dlatego wprowadzamy

$$\hat{a}(\vec{k}) = \int \frac{d^3r}{C} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\hat{\psi}(\vec{r})\sqrt{\omega_k/2\hbar} + i\hat{\pi}(\vec{r})/\sqrt{2\omega_k\hbar})$$

gdzie $C = V^{1/2}$ oraz $\vec{k} = 2\pi(j_1/L_1, j_2/L_2, j_3/L_3)$ z całkowitymi j w skończonej objętości $V = L_1L_2L_3$ o topologii cyklicznej $r_j = 0 \equiv L_j$ albo $C = (2\pi)^{3/2}$ w nieskończonej objętości. W obu przypadkach $\omega_k = \sqrt{m^2c^4/\hbar^2 + c^2|\vec{k}|^2}$. Mamy wtedy na mocy $[\hat{\pi}(\vec{r}), \hat{\psi}(\vec{r}')] = i\hbar\delta(\vec{r} - \vec{r}')$: $[\hat{a}(\vec{k}), \hat{a}^\dagger(\vec{k}')] = \delta_{kk'}$ lub $\delta(\vec{k} - \vec{k}')$ (nieskończona objętość) oraz

$$\hat{H} = \sum_k E_k (\hat{a}^\dagger(\vec{k})\hat{a}(\vec{k}) + \hat{a}(\vec{k})\hat{a}^\dagger(\vec{k}))/2$$

gdzie $E_k = \sqrt{m^2c^4 + c^2|\vec{p}_k|^2}$ dla $\vec{p}_k = \hbar\vec{k}$, a sumę zastępujemy całką $\int d^3k$ w nieskończonej objętości. W ostatnim członie możemy przestawić operatory, ale pozostanie wyraz sumujący/całkujący się do nieskończoności. Można się tym nie przejmować, traktując go jako umowną energię próżni. Wtedy

$$\hat{H} = \sum_k E_k \hat{n}_k$$

gdzie $\hat{n}_k = \hat{a}^\dagger(\vec{k})\hat{a}(\vec{k})$. Dlatego wartości własne \hat{n} traktuje się jako liczby cząstek o określonych wektorach falowych (pędach) i energiach. Dla niskich energii otrzymujemy przybliżenie nierelatywistyczne $E \simeq mc^2 + |\vec{p}|^2/2m$.

Zespolone pole skalarne

$[\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\pi}^\dagger(\vec{r}')] = i\hbar\delta(\vec{r} - \vec{r}')$. Teraz

$$\hat{a}(\vec{k}) = \int \frac{d^3r}{C} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\hat{\psi}(\vec{r})\sqrt{\omega_k/2\hbar} + i\hat{\pi}^\dagger(\vec{r})/\sqrt{2\omega_k\hbar})$$

oraz

$$\hat{b}(\vec{k}) = \int \frac{d^3r}{C} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\sqrt{\omega_k/2\hbar} - i\hat{\pi}(\vec{r})/\sqrt{2\omega_k\hbar})$$

i otrzymujemy

$$\hat{H} = \sum_k E_k (\hat{n}_{ak} + \hat{n}_{bk} + 1)$$

okazuje się, że b odpowiada antycząstce dla a (to widać dopiero po dołożeniu pola elektromagnetycznego, zachowuje się jak z przeciwnym znakiem ładunku)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Pole Fermiego-Diraca

Podobnie jak przy polu skalarnym definiujemy $\hat{\psi}(\vec{k}) = \int (d^3r/C) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r})$ i wtedy

$$\hat{H} = \sum_k \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}) (-c\hbar\vec{\alpha} \cdot \vec{k} + mc^2\alpha_0) \hat{\psi}$$

Tymczasem wartości własne macierzy hermitowskiej $-c\vec{\alpha} \cdot \vec{k} + mc^2\alpha_0$ wynoszą $\pm\omega_k$ (ω_k jak dla pola skalarnego), każda dwukrotnie zdegenerowana. Oznaczmy ortonormalną bazę tych wektorów $u_{s\pm}$ gdzie $s = 1, 2$ (są to składowe spinowe, to właśnie tu się pojawia spin cząstki) a \pm odpowiada znakowi wartości własnej, Wtedy $\hat{\psi} = \sum_{s\pm} u_{s\pm} \hat{\psi}_{s\pm}$ oraz

$$\hat{H} = \sum_{k,s,\pm} \pm E_k \hat{\psi}_{s\pm}^\dagger(\vec{k}) \hat{\psi}_{s\pm}(\vec{k})$$

Zasadniczym problemem są tu ujemne energie dla stanów $-$. Nie da się ratować zamianą kolejności bądź roli operatorów, które normalnie spełniałyby relację komutacyjną $[\hat{\psi}_{s\pm}(\vec{k}), \hat{\psi}_{s\pm}^\dagger(\vec{k}')] = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$. Jedyne wyjście to drastyyczny krok: zamiana komutacji na antykomutację, tj. $[\hat{X}, \hat{Y}]_+ = \hat{X}\hat{Y} + \hat{Y}\hat{X}$, dla $\hat{\psi}$ i $\hat{\psi}^\dagger$, czyli $[\hat{\psi}_a(\vec{r}), \hat{\psi}_b^\dagger(\vec{r}')]_+ = \delta_{ab}\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ i także $[\hat{\psi}_{s\pm}(\vec{k}), \hat{\psi}_{s\pm}^\dagger(\vec{k}')]_+ = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$. Stąd wynika zakaz Pauliego, $\hat{\psi}^\dagger$ dokładna jedną cząstkę w określonym stanie (indekсовanym przez k, s, \pm , ale dwóch już nie może bo to daje zero. Dlatego role $\hat{\psi}$ i $\hat{\psi}^\dagger$ stają się zamienne, bo działamy w zerojedynkowym zajmowaniu stanów przez cząstki. Wtedy możemy zamienić kolejność w części ujemnej, jednocześnie ignorując stałą energię próżni,

$$\hat{H} = \sum_{k,s} E_k (\hat{n}_{s+}(\vec{k}) + \hat{n}_{s-}(\vec{k})), \hat{n}_{s+}(\vec{k}) = \hat{\psi}_{s+}^\dagger(\vec{k}) \hat{\psi}_{s+}(\vec{k}), \hat{n}_{s-}(\vec{k}) = \hat{\psi}_{s-}(\vec{k}) \hat{\psi}_{s-}^\dagger(\vec{k})$$

Teraz możemy przyjąć $\hat{\psi}_- = \hat{\psi}_-^\dagger$. W ten sposób rodzi się antycząstka Fermiego! Przyjmujemy że próżnia jest obsadzona przez czątki o ujemnej energii i możemy jedynie je zabierać, odbierając ich energię ujemną czyli energia wzrasta. Brak cząstki (o ujemnej energii) to właśnie antycząstka (o dodatniej energii). Widać też, że wartości własne \hat{n} to 0 i 1 na mocy zakazu Pauliego. Musimy dokonać zmiany także na poziomie funkcji Lagrange'a. Teraz ψ to tzw. liczby Grassmanna, tj takie, że można je przemienne dodawać mnożyć przez liczby zespolone, ale $\xi\eta = -\eta\xi$, z operacją różniczkowania $d(\xi A)/d\xi = A$, $dA/d\xi = 0$, całkowania $\int d\xi A = 0$ oraz $\int d\xi \xi A = A$, jeśli A nie zawiera ξ . W całkowaniu trzeba ustalić pewną kolejność (nieważne jaką, byle ustaloną).

W polu zewnętrznym

Dotychczas rozważaliśmy cząstki swobodne. Niezerowy potencjał elektryczny Φ oczywiście komplikuje rozwiązania, ale nadal może je zapisać w postaci

$$\hat{H} = \int dqdq' \hat{\psi}^\dagger(q) H_1(q, q') \hat{\psi}(q')$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

gdzie H_1 jest jednocząstkową funkcją Hamiltona, uzyskaną poprzez pierwszą kwantyzację, czyli jakby dla pojedynczej cząstki Fermiego-Diraca

$$\int dq' H_1(q, q') \psi(q') = (ci\hbar\vec{\alpha} \cdot (\nabla - ie\vec{A}/\hbar) + mc^2\alpha_0/\hbar + e\Phi)\psi(q)$$

który często upraszcza się do postaci Pauliego

$$\left((-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2/2m - \hbar e\vec{\sigma} \cdot \vec{B}/2m + e\Phi \right) \psi(q)$$

(w pierwszym wyrazie wyjątkowo nie piszemy $||$ bo to jest kwadrat skalarny a nie moduł zespolony!), gdzie σ to macierze Pauliego. Bez pola magnetycznego mamy postać Schrödingera $(-\hbar^2\Delta/2m + e\Phi)\psi$. Jeśli potrafimy diagonalizować H_1 (rozwiązać zagadnienie własne $H_1u = E_uu$) to

$$\hat{H} = \sum_u E_u \hat{n}_u$$

gdzie $\hat{u} = \hat{\psi}_u^\dagger \hat{\psi}_u$ oraz $\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_u u(\vec{r}) \hat{\psi}_u$. Ułatwia to znacznie obliczenia.

Podobnie zagadnienie własne przydaje się przy zespolonym polu skalarnym, bowiem funkcja Lagrange'a jest taka jak dla oscylatora harmonicznego, którego częstości trzeba znaleźć i wtedy $E_u = \hbar\omega_u$

$$\hat{H} = \sum_{u\pm} E_{u\pm} (\hat{n}_{u\pm} + 1/2)$$

(1/2 można znów pominąć jako energię próżni). Z kolei ω_u znajdujemy z klasycznego równania Eulera-Lagrange'a, które np. w polu elektromagnetycznym ma postać

$$\partial_t(\partial_t + ie\Phi/\hbar)\psi = c^2(\nabla - ie\vec{A}/\hbar)^2\psi - m^2c^4\psi/\hbar^2 - e^2\Phi^2\psi - ie\Phi\partial_t\psi/\hbar$$

Biorąc $\psi(t) = e^{-i\omega t}\psi(0)$ mamy dla $\psi(0)$ i stałego Φ

$$(\omega_+ - e\Phi/\hbar)^2\psi = -c^2(\nabla - ie\vec{A}/\hbar)^2\psi + m^2c^4\psi/\hbar^2$$

lub

$$(E_+ - e\Phi)^2\psi = c^2(-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2\psi + m^2c^4\psi$$

Biorąc sprzężenie dostaniemy równanie na E_- dla antycząstki zamieniając $e \rightarrow -e$. Jest to w istocie jednocząstkowe (tj. w pierwszej kwantyzacji) równanie Kleina-Gordona w polu elektromagnetycznym, które daje się przekształcić do zwykłego zagadnienia własnego (o ile $e\Phi$ nie przekracza $\pm mc^2$, aby klasyczna funkcja Hamiltona była dodatnio określona)

$$E\psi = e\Phi\psi + (c^2(-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2 + m^2c^4)^{1/2}\psi$$

(trzeba pierwiastkować paskudny operator!). Dla małych energii można przybliżyć

$$E\psi = (e\Phi + mc^2)\psi + (-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2\psi/2m$$

co jest zwykłym równaniem Schrödingera w polu zewnętrznym ($+mc^2$ do pominięcia). Podobnie można postąpić zawsze gdy funkcja Lagrange'a ma postać harmoniczną (co często zakładamy w przybliżeniu). Ścisłe uzasadnienie powyższej metody opiera się na diagonalizacji form symplektycznych (dla p i q spełniających określone związki), patrz 13.12.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Swobodne pole elektromagnetyczne

W cechowaniu Coulomba $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ mamy w reprezentacji falowej $\vec{k} \cdot \vec{A}(\vec{k}) = 0$ czyli możliwe są tylko fale prostopadłe do \vec{k} (polaryzacje prostopadłe), dlatego pole elektromagnetyczne można ująć w formie

$$\hat{H} = \sum_{k\epsilon} |c\hbar\vec{k}|(\hat{n}_{k\epsilon} + 1/2)$$

gdzie $\epsilon = R, L$ oznacza jedną z dwóch polaryzacji (R, L oznacza naturalne polaryzacje kołowe prawo- i lewoskrętne).

12.5 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 przesuńciami, 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 kryszale mamy trzy wektory \vec{a}_j , $j = 1, 2, 3$, rozpinające równoległoscian, komórkę elementarną. Nakłada to ograniczenie na \vec{k}_j 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.

12.6 Spin

Spin jest własnością cząstek (uznawaną za kwantową), opisywaną operatorami hermitowskimi \hat{S} o własności

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y,$$

oraz $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$. Ponieważ $\hat{S}\hat{S}^2 = \hat{S}^2\hat{S}$, więc \hat{S}^2 i \hat{S}_z mają wspólną bazę stanów własnych. Wprowadzając $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ (odwrotnie $\hat{S}_x = (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)/2$, $\hat{S}_y = (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)/2i$) otrzymamy $[\hat{S}_\pm, \hat{S}_z] = \mp\hbar\hat{S}_\pm$, $[\hat{S}_\pm, \hat{S}_\mp] = \pm 2\hbar\hat{S}_z$ oraz $\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 \pm \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_\mp\hat{S}_\pm$. Na tej podstawie można znaleźć wartości własne \hat{S}^2 w postaci $\hbar^2 s(s+1)$ oraz \hat{S}_z w postaci $\hbar m$, gdzie $m = -s, 1-s, \dots, s-1, s$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

oraz $s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. Skrótowo mówimy o spinie s . Odpowiednią bazę stanów własnych oznacza się $|s, m\rangle$ Wtedy

$$\hat{S}_{\pm}|s, m\rangle = \hbar\sqrt{(s \mp m)(s \pm m + 1)}|s, m \pm 1\rangle$$

Spin połówkowy $s = 1/2$ wyraża się macierzami Pauliego $\hat{S} = \hbar\hat{\sigma}/2$. Zagadnienie własne dla spinu ma znaczenie nie tylko w mechanice kwantowej, ale także klasycznej, np. w klasyfikacji fal kulistych.

13 Uzupełnienia matematyczne

13.1 Dystrybucje specjalne

Delta Diraca

$\delta(x)$ (ściśle mówiąc nie jest to funkcja, ale dystrybucja):

$$\int dx f(x)\delta(x) = f(0)$$

czyli $\delta(x \neq 0) = 0$ oraz $\int dx \delta(x) = 1$ (funkcja wszędzie zerowa poza zerem gdzie wybucha tak aby jej całka dała 1). W wielu wymiarach np. $\delta(\vec{r}) = \delta(r_1)\delta(r_2)\delta(r_3) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$

Funkcja Heaviside'a

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{dla } x \geq 0 \\ 0 & \text{dla } x < 0 \end{cases}$$

czyli $\delta(x) = \theta'(x)$.

Funkcja znaku

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} 1 & \text{dla } x \geq 0 \\ -1 & \text{dla } x < 0 \end{cases}$$

czyli $\text{sgn}(x) = 2\theta(x) - 1$.

13.2 Pochodna funkcjonalna

Tak jak funkcje przyporządkowują liczby liczbom tak funkcjonały przyporządkowują liczby funkcjom, np. $F[f] = \int dx g(f(x), x)$ jest funkcjonałem (można wziąć np. $g(y, x) = x^k y^n$. W istocie F jest jak gdyby funkcją wielu zmiennych $F(\dots, f_{-2}, f_{-1}, f_0, f_1, f_2, \dots)$ dla $f_k = f(x_k)$



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

oraz $x = k/N$, przy $N \rightarrow \infty$. Na funkcjonalach można wykonywać różniczkowanie tak jak na funkcji wielu zmiennych tylko oznacza się je przez $\delta/\delta f(x)$, np.

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = \frac{\partial g}{\partial f}(f(x), x)$$

a także

$$\frac{\delta f(x')}{\delta f(x)} = \delta(x - x')$$

13.3 Przestrzeń wektorowa

Delta Kroneckera

$\delta_{jk} = 1$ dla $j = k$ i 0 w przeciwnym razie.

Iloczyn skalarny

Dla $\vec{a} = \sum_i a_i \vec{e}_i$ mamy $\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_i a_i b_i$ oraz $|\vec{a}|^2 = \vec{a} \cdot \vec{a}$.

Iloczyn wektorowy

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{dla } ijk = 123, 231, 312 \\ -1 & \text{dla } ijk = 321, 312, 213 \\ 0 & \text{pozostałe} \end{cases}$$

jeśli $\vec{a} = \sum_i a_i \vec{e}_i$ to $\vec{a} \times \vec{b} = \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \vec{e}_i a_j b_k$.

Nabla

$\nabla = \sum_i \vec{e}_i \partial/\partial r_i$ ($r_1 = x$, $r_2 = y$, $r_3 = z$). Często używana do zapisu gradientu $\nabla f(\vec{r})$, rotacji $\nabla \times \vec{A}(\vec{r})$ i dywergencji $\nabla \cdot \vec{A}(\vec{r})$.

Współrzędne

Współrzędne biegunowe 2-wymiarowe $r_1 = x = r \cos \phi$, $r_2 = y = r \sin \phi$, $r \geq 0$, $\phi \in [0, 2\pi[$;
3-wymiarowe: $r_1 = x = r \sin \theta \cos \phi$, $r_2 = y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$, $r > 0$, $\theta \in [0, \pi]$,
 $\phi \in [0, 2\pi[$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

13.4 Szereg Taylora

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}(0)x^n/n!$$

o ile prawa strona jest zbieżna ($f^{(n)}$ to n -ta pochodna, zerowa to sama funkcja).

13.5 Całka Gaussa

$I = \int dx \exp(-x^2)$. Ponieważ w zmiennych biegunowych $x = \sqrt{u} \cos \phi$, $y = \sqrt{u} \sin \phi$, $\phi \in [0, 2\pi]$, $u > 0$,

$$I^2 = \int dx dy \exp(-x^2 - y^2) = \pi \int_0^{\infty} e^{-u} du = \pi$$

oraz $I > 0$, więc $I = \sqrt{\pi}$. Wdla wielu zmiennych

$$I = \int d^n x \exp\left(-\sum_{jk} x_j A_{jk} x_k\right) = \pi^{n/2} / \sqrt{\det A}$$

Macierz A musi być dodatnio określona i symetryczna. Wynik otrzymuje się przez diagonalizację i rozbitcie na iloczyn.

13.6 Silnia i Gamma

Silnia: $0! = 1$, $n! = n(n-1)!$ (np. $1! = 1$, $2! = 2$, $3! = 6$, $4! = 24$, $5! = 120$). Funkcja Gamma

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

Całkując przez części widać, że $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ oraz $\Gamma(1) = 1$ skąd $n! = \Gamma(n+1)$ Zamieniając $x^2 = t$ mamy związek z całką Gaussa $\Gamma(1/2) = I = \sqrt{\pi}$.

Wzór Stirlinga

Dla dużych argumentów funkcji $\Gamma(x+1)$ możemy rozwinąć w szereg Taylora wykładnik funkcji podcałkowej wokół maksimum $t = x$, tj. zamieniamy zmienne $s = t - x$ i dostajemy

$$\Gamma(x+1)(e/x)^x = \int_{-x}^{\infty} ds \exp(x \ln(1 + s/x) - s) \simeq \int_{-x}^{\infty} ds \exp(-s^2/2x) \simeq \sqrt{2\pi x}$$

bo dla dużych wartości x ogon ($s < -x$) i poprawki do całki są zaniedbywalne. Stąd $\Gamma(x+1) \simeq (x/e)^x \sqrt{2\pi x}$ lub $\Gamma(x) \simeq (x/e)^x \sqrt{2\pi/x}$ oraz $n! \simeq (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$. Często stosujemy wersję uproszczoną $\ln \Gamma(x+1) \simeq \ln \Gamma(x) \simeq x \ln x - x$ (to samo dla silni).



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

13.7 Kula n -wymiarowa

Jest to zbiór K_n dany równaniem

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq r^2$$

gdzie r – promień kuli. Objętość $V_n(r) = \int_K d^n x$ skaluje się $V_n(r) = r^n V_n(1)$. Powierzchnia $A_n(r) = dV_n/dr = r^{n-1} A_n(1) = n r^{n-1} V_n(1)$ i $A_n(1) = n V_n(1)$. Mamy

$$\Gamma(1/2)^n = \pi^{n/2} = \int d^n x \exp \sum_k (-x_k^2) = \int_0^\infty dr A_n(r) e^{-r^2} = \int_0^\infty r^{n-1} A_n(1) e^{-r^2} dr.$$

Podstawiając $u = r^2$ dostajemy $A_n(1)(1/2) \int u^{n/2-1} e^{-u} du = A_n(1)(1/2)\Gamma(n/2)$. Stąd $A_n(1) = \pi^{n/2} 2/\Gamma(n/2)$ oraz $V_n(1) = \pi^{n/2}/\Gamma(n/2+1)$. Stąd znane wzory $A_1(1) = 2$, $V_1(1) = 2$, $A_2(1) = 2\pi$, $V_2(1) = \pi$, $A_3(1) = 4\pi$, $V_3(1) = 4\pi/3$ i mniej znane $A_4(1) = 2\pi^2$, $V_4(1) = \pi^2/2$.

13.8 Funkcje zespolone

Liczby zespolone $z = x + iy$ gdzie x, y rzeczywiste, $x = \operatorname{Re} z$, $y = \operatorname{Im} z$, a $i^2 = -1$ i stosujemy zwykle własności arytmetyki ciała (przemienne dodawanie i mnożenie, łączność, 0 i 1, odwracanie, rozdzielność), sprzężenie $z^* = x - iy$, moduł $|z| = \sqrt{zz^*} = \sqrt{x^2 + y^2}$. Funkcje holomorfe z zespolonych w zespolone: $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ (rzeczywiste u, v) spełniają warunki Cauchy-Riemanna $\partial u/\partial x = \partial v/\partial y$, $\partial u/\partial y = -\partial v/\partial x$. różniczka $dz = dx + idy$. Niesamowicie przydatną własnością funkcji holomorfe jest $\oint f(z) dz = 0$, jeśli całkujemy po krzywej zamkniętej otaczającej obszar holomorfe f (wszędzie tam skończona i jednoznacznie określona).

Funkcja wykładnicza od $z = x + iy$:

$$e^z = \sum_k z^k/k! = e^x (\cos y + i \sin y)$$

stąd π jest najmniejszą dodatnią liczbą rzeczywistą, taką że $\sin \pi = 0$ lub 2π jest minimalnym dodatnim okresem \sin i \cos , oraz $e = e^1$.

Przydatna całka dla $\operatorname{Re} w \geq 0$:

$$\int dx \exp(-wx^2) = \sqrt{\pi/w}$$

gdzie licząc \sqrt{w} wybieramy pierwiastek o dodatniej części rzeczywistej, wynika to z całki Gaussa i holomorfe e^{-z^2} na kawałku tortu, tj. dla $z = re^{i\phi}$, $w = Re^{i\alpha}$, R, r rzeczywiste dodatnie, ϕ, α rzeczywiste takie że $0 < 2\phi < \alpha$.



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

13.9 Transformata Fouriera

Ciągła

$$f(x) = \int dk e^{ikx} f(k), \quad f(k) = \int \frac{dx}{2\pi} e^{-ikx} f(x)$$

Przykłady: $f(k) = \delta(k)$ daje $f(x) = 1$, $f(k) = e^{-ak^2}$ daje $\sqrt{\pi/a} e^{-x^2/4a}$.

Szereg nieskończony

$x = L \equiv 0$ (topologia okręgu o długości L).

$$f(x) = \sum_k e^{ikx} f(k), \quad f(k) = \int \frac{dx}{L} e^{-ikx} f(x)$$

dla $k = 2\pi n/L$ gdzie n jest liczbą całkowitą. Stąd przydatny przelicznik szereg/transformaty $L \rightarrow 2\pi$. Uogólnia się naturalnie na D wymiarów, wtedy objętość $V \rightarrow (2\pi)^D$ ($V = L_1 \cdots L_D$). Dla szeregów Fouriera $f(k) = \delta_{k,0}$ daje $f(x) = 1$, ale $f(k) = 1$ daje $f(x) = L\delta(x)$. Transformata/szereg Fouriera zamienia pochodną na mnożenie, tj. dla $g(x) = f'(x)$ mamy $g(k) = ikf(k)$.

Skończony szereg

$f(j) = \sum_{k=0}^N e^{2\pi i k j / N} f(k)$, $f(k) = \sum_{j=0}^N e^{-2\pi i k j / N} f(j) / N$, gdzie $k, j \in \{0, \dots, N-1\}$. Przykład $f(k) = \delta_{k,0}$ daje $f(j) = 1$.

13.10 Ekstrema związane

Jeśli chcemy znaleźć minimum (maksimum) różniczkowalnej funkcji $f(x_1, \dots, x_n)$ przy ustalonych (więzach) różniczkowalnych $g_j(x_1, \dots, x_n)$ to warunki są

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_j \mu_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i}$$

dla wszystkich i , natomiast μ_j to tzw. mnożniki Lagrange'a, których wartości wyznaczane są na końcu z więzów. Uogólnia się to na funkcjonały, gdzie odgrywa to kluczową rolę w wyprowadzeniu równań Eulera-Lagrange'a w mechanice klasycznej.

13.11 Formalizm macierzowy i operatorowy

Wektory (ket, stan, mikrostan) zapisujemy $|\psi\rangle = \int \psi(q)|q\rangle dq$ w bazie ciągłej (rzeczywiste q), lub $\sum_q \psi(q)|q\rangle$ w bazie przeliczalnej (numerowanej liczbami całkowitymi) a sprzężenia Hermite'a (hermitowskie) \dagger tj. zespolone z transpozycją (bra) $\langle\psi| = (|\psi\rangle)^\dagger = \int \psi^*(q)\langle q|$ (analogicznie w bazie przeliczalnej, wszędzie zastępujemy całkę przez sumę). Sprzężenie hermitowskie



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

jest własną odwrotnością, tj. $(|\psi\rangle)^{\dagger\dagger} = |\psi\rangle$. Ogólny iloczyn skalarny $\langle\phi|\psi\rangle = \int dq\phi^*(q)\psi(q)$. Zawsze $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$ przy czym $= 0$ tylko dla $\psi = 0$. Unormowanie jeśli $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ (dla ciągłego zbioru może być odpowiednia delta Diraca), ortogonalność jeśli $\langle\phi|\psi\rangle = 0$. Ortonormalność zbioru wektorów: unormowanie i wzajemna ortogonalność. Baza jest zawsze ortonormalna, np. $\langle q'|q\rangle = \delta(q - q')$ lub $\delta_{qq'}$. Operatory $\hat{X} = \int dqdq'X(q, q')|q\rangle\langle q'|$ (operator jednostkowy $\hat{I} = \int dq|q\rangle\langle q|$ często będziemy opuszczać w iloczynach bądź pisać jako zwykłe 1) i ich sprzężenia hermitowskie $\hat{X}^\dagger = \int dqdq'X^*(q', q)|q'\rangle\langle q|$. Operatory można mnożyć jak macierze tj. jeśli $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ to $C(q, q') = \int dq''A(q, q'')B(q'', q')$. Operatory unitarne \hat{U} spełniają $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{I}$. Operatory unitarne służą także do wyrażania wektorów w innej bazie (wartości U określają współczynniki odpowiednich kombinacji liniowych). Operatory hermitowskie spełniają $\hat{X}^\dagger = \hat{X}$, ponadto $\exp(i\hat{X})$ jest unitarny (jeśli dobrze określony). W liczbach rzeczywistych hermitowskie=symetryczne, unitarne=ortogonalne. Ważnym operatorem jest położenie $\hat{q} = \int dq q|q\rangle\langle q|$. W bazie skończonej (skończona liczba stanów bazy) operatory są zwykłymi macierzami. W bazie ciągłej przydaje się operator falowy (pędu bez \hbar), który obliczamy na funkcjach falowych $\hat{k}|\psi\rangle = |-i\psi'\rangle$ gdzie $-i\psi'(q)$ jest funkcją falową wyniku (alternatywnie $\hat{k} = \int(-i\partial\delta(q - q')/\partial q)|q\rangle\langle q'|dqdq'$). Można wtedy skonstruować bazę falową

$$|k\rangle = \int \frac{d^3r}{\sqrt{C}} e^{ikq}|q\rangle$$

gdzie $C = L$ dla topologii cyklicznej $q = 0 \equiv L$ lub $C = 2\pi$ bez ograniczeń. Wtedy $\hat{k}|k\rangle = k|k\rangle$. Oczywiście powyższy schemat uogólnia się bez problemu na wiele wymiarów. Trzeba jednak pamiętać, że ograniczamy się w praktyce do funkcji normalizowalnych $\langle\psi|\psi\rangle$ jest skończone, przynajmniej w granicy (np. $|k\rangle$ nie są normalizowalne w przypadku nieograniczonym, ale można je potraktować jako specjalny przypadek graniczny).

Ważnym elementem teorii operatorów i mechaniki kwantowej jest rozkład na wektory i wartości własne. Zagadnienie własne ma formę

$$\hat{X}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

gdzie $|\psi\rangle$ jest unormowanym wektorem własnym a λ wartością własną (przypisaną temu konkretnemu wektorowi). Wektor własny jest określony z dokładnością do czynnika fazy $e^{i\theta}$ (dowolne θ). Dla operatorów hermitowskich łatwo pokazuje się, że λ musi być rzeczywista (wykonując sprzężenie hermitowskie $\langle\psi|\hat{X}|\psi\rangle$) oraz, że wektory własne dla różnych wartości własnych muszą być ortogonalne (biorąc $\langle\phi|\hat{X}|\psi\rangle$ i sprzężenie hermitowskie). Ważną rolę odgrywają operatory hermitowskie nieujemne tj. $\langle\psi|\hat{X}|\psi\rangle \geq 0$ dla dowolnego normalizowalnego ψ . Takie operatory to np. $\hat{A}^\dagger\hat{A}$ dla dowolnego A i ich suma. W mechanice kwantowej często wykorzystuje się rozkład operatora na funkcje własne, diagonalizację, tj.

$$\hat{X} = \sum_{\psi} \lambda_{\psi} |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \hat{I} = \sum_{\psi} |\psi\rangle\langle\psi|$$



gdzie sumujemy po wszystkich ortonormalnych wektorach własnych, a λ jest odpowiednią wartością własną. Jeśli kilka wektorów ma tę samą wartość własną, to zawsze możemy skonstruować z nich kompletną bazę ortonormalną przekształceniami liniowymi. Taki rozkład daje się uzasadnić dla bazy skończonej. W bazie nieskończonej dla operatorów nieujemnych można utożsamiać zagadnienie własne z wariacyjnym problemem minimalizacji z więzami, tj. minimum $\langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle$ przy ustalonej normalizacji $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ i ortogonalności $\langle \phi | \psi \rangle$ do innych stanów własnych ϕ . Wtedy bowiem

$$\frac{\delta \langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle}{\delta \psi^*} - \mu \frac{\delta \langle \psi | \psi \rangle}{\delta \psi^*} - \sum_{\phi} \mu_{\phi} \frac{\delta \langle \psi | \phi \rangle}{\delta \psi^*} = \hat{X} | \psi \rangle - \mu | \psi \rangle - \sum_{\phi} \mu_{\phi} | \phi \rangle = 0$$

gdzie μ to odpowiednie mnożniki Lagrange'a. Jeśli operator jest nieujemny to oczywiście jego wartości własne są nieujemne. Wykonując minimalizację przy ortogonalności względem wektorów o mniejszych wartościach własnych od ustalonej, można w granicy "wyzerować" każdą funkcję, tj. rozłożyć na funkcje własne, tak że nic nie zostaje (to co ewentualnie zostaje ma "miarę" zerową). Wymaga to rzecz jasna znalezienia kompletu funkcji własnych. W wielu przypadkach, zbiór ten składa się z części przeliczalnej (tzw. stany związane) i ciągłej (tzw. stany rozproszeniowe), ale zawsze można uciec się do odpowiedniego przejścia granicznego (np. ograniczona przestrzeń) dla przeliczalnych, które przeważnie można ściśle uzasadnić. Metoda działa także, jeśli $\hat{X} + c\hat{I}$ jest nieujemny (dla rzeczywistego c). Jeśli operator \hat{X} nie jest nieujemny to można wziąć \hat{X}^2 . Wtedy funkcje własne \hat{X}^2 tworzą pary $|\psi\rangle$ i $|\hat{X}\psi\rangle$, które muszą mieć tę samą wartość $\lambda \geq 0$. Jeśli są liniowo niezależne to dają ich pewne liniowe kombinacje parę funkcji własnych \hat{X} o wartościach $\sqrt{\lambda}$ (jedna) i $-\sqrt{\lambda}$ (druga), a jeśli są liniowo zależne to $|\psi\rangle$ daje wartość $\pm\sqrt{\lambda}$.

Przykłady ważnych operatorów, zwykle rozkładalnych na funkcje własne: $a\hat{k}^2 + \Phi(q)$, $\vec{\alpha} \cdot \vec{k} + \alpha_0 m + \Phi(q)$ (Dirac, nie jest nieujemnie określony). Alternatywnie można przybliżać bazę jej wersją skończoną i uzasadnić jednoznaczność przejścia do granicy. Jeśli dwa (lub więcej) operatory hermitowskie są przemiennie tj. $\hat{X}\hat{Y} = \hat{Y}\hat{X}$ to mają wspólną bazę wektorów własnych.

13.12 Formy symplektyczne

Dla harmonicznym (tj. kwadratowym) form funkcji Hamiltona w ogólności stajemy przed problemem diagonalizacji czyli rozkładu na mody (drgania) własne

$$H(p, q) = \sum_{jm} (p_j A_{jm} p_m + 2p_j B_{jm} q_m + q_j C_{jm} q_m) = H(\tilde{p}, \tilde{q}) = \sum_j \omega_j (\tilde{p}_j^2 + \tilde{q}_j^2)$$

gdzie ω_j są dodatnimi częstościami drgań własnych, \tilde{q} i \tilde{p} pewnymi kombinacjami liniowymi (rzeczywistymi) p i q , a A i C są symetryczne rzeczywiste. Nie są to byle jakie kombinacje, ale zachowujące nawias Poissona $\{\tilde{q}_j, \tilde{p}_m\} = \delta_{jm}$ (działa to także kwantowo tylko wtedy mamy komutatory). Jest to tzw. przekształcenie kanoniczne. Wtedy każdy mod jest jakby niezależnym



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

oscylatorem harmonicznym. Wprowadźmy oznaczenia blokowe

$$\begin{pmatrix} \tilde{q} \\ \tilde{p} \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}, M = \begin{pmatrix} C & B^T \\ B & A \end{pmatrix}, J = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}$$

gdzie I jest podmacierzą jednostkową. Zauważmy, że $J^2 = -I$. Zachowanie nawiasu Poissona oznacza $S^T J S = J$ i to jest definicja symplektyczności. Zakładając, że M jest dodatnio określona (ważne!) dokonamy diagonalizacji metodą Williamsona (J. Williamson, *On the algebraic problem concerning the normal forms of linear dynamical systems*, Am. J. Math. 58, 141, 1963) według książki M. de Gosson *Symplectic Geometry and Quantum Mechanics* (Birkhauser, Basel, 2006). Jeśli M jest dodatnio określone, a jest także symetryczne i rzeczywiste to możemy znaleźć $M^{1/2}$ (także symetryczne i dodatnie) np. diagonalizując w liczbach rzeczywistych i pierwiastkując wartości własne (z dodatnim wynikiem!). Macierz dodatnio określona jest odwracalna i ma dodatnie wartości własne. Przypomnienie: macierze rzeczywiste symetryczne można zawsze zdiagnozować, tj. zapisać $M = K^T \Lambda K$ gdzie $K^T K = I$ (K jest rzeczywistą macierzą ortogonalną) natomiast Λ ma formę diagonalną tj. jedyne możliwe niezerowe elementy $\Lambda_{jj} = \lambda_j$. Mamy $MJ = M^{1/2}(M^{1/2}JM^{1/2})M^{-1/2}$ ($M^{-1/2} = (M^{1/2})^{-1}$). Macierz $-iJ$ jest hermitowska (ale zespolona!) więc $-M^{1/2}iJM^{1/2}$ jest także hermitowskie i ma rozkład $U^\dagger \tilde{\Omega} U$, gdzie U jest unitarna a $\tilde{\Omega}$ diagonalna rzeczywista. Oznacza to że $M^{1/2}JM^{1/2} = U^\dagger i \tilde{\Omega} U$, a co za tym idzie także MJ , ma czysto urojone niezerowe wartości własne. Jednak $M^{1/2}JM^{1/2}$ jest macierzą rzeczywistą, więc skoro ma urojone wartości własne to muszą występować w parach $\pm i\omega_j$ (odtąd przyjmijmy $\omega_j > 0$). Każda para odpowiednich wektorów własnych ma postać w starej bazie $\sum_m (a_m \pm ib_m)|m\rangle$ gdzie a i b są rzeczywiste, a ponadto ortogonalne, czyli $\sum_m a_m b_m = 0$ czyli części rzeczywista i urojona są wzajemnie ortogonalne i do pozostałych wektorów, Jeśli zbudujemy bazę (kolumny macierzy R^T) z takich części rzeczywistych i urojonych (unormowanych), to szybko przekonamy się, że po odpowiednim uporządkowaniu mamy diagonalizację rzeczywistą $M^{1/2}JM^{1/2} = R^T \Omega J R$, gdzie Ω jest macierzą diagonalną zbudowaną w dwóch kolejnych identycznych blokach z wartościami ω_j na przekątnej, a R jest rzeczywistą macierzą ortogonalną. Stąd też $\Omega J = J \Omega$. Biorąc $S = \Omega^{-1/2} R M^{1/2}$ okazuje się, że spełnia warunek symplektyczności i daje szukaną diagonalizację z wartościami ω_j (jako urojone wartości własne MJ). Diagonalizacja jest określona jednoznacznie z dokładnością do unitarnych rotacji w podprzestrzeniach o stałej ω_j , tj.

$$S' = \begin{pmatrix} A & B \\ -B & A \end{pmatrix}$$

gdzie $U = A + iB$ jest unitarna, np. dla jednokrotnych ω_j (jedna para p_j, q_j) jest to zwykły obrót $U = e^{i\phi}$.

14 Rozkłady prawdopodobieństwa

Oznaczenia: $p(k)$ dla całkowitych k , $\rho(x)$ dla rzeczywistych x
Dodatniość $p(k) > 0$, $\rho(x) > 0$.



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Normalizacja: $\sum_k p(k) = 1$, $\int dx \rho(x) = 1$

Splot: $p = p_a * p_b$ oznacza $p(k) = \sum_m p_a(m)p_b(k-m)$,

$\rho = \rho_a * \rho_b$ oznacza $\rho(x) = \int dy \rho_a(y)\rho_b(x-y)$

Średnie: $\langle A \rangle = \sum_k p(k)A(k)$ lub $\langle A \rangle = \int dx \rho(x)A(x)$

Poniżej x można zastępować przez k .

Funkcja charakterystyczna: $\varphi(\chi) = \langle e^{i\chi x} \rangle$, $\varphi(0) = 1$, dla splotu $\varphi = \varphi_a \varphi_b$

Momenty: $M_m = \langle x^m \rangle$, $M_m = d^m \varphi(\chi) / d(i\chi)^m |_{\chi=0}$, $M_0 = 1$

Średnia: $\bar{x} = M_1$; wariancja $\sigma^2 = \langle (x - \bar{x})^2 \rangle = M_2 - M_1^2$

Kumulanty: $C_m = d^m \ln \varphi(\chi) / d(i\chi)^m |_{\chi=0}$, $C_1 = \bar{x}$, $C_2 = \sigma^2$, $C_3 = \langle (x - \bar{x})^3 \rangle$, ale $C_4 = \langle (x - \bar{x})^4 \rangle - 3\sigma^2$

14.1 Naturalne

Dwupunktowy: $p_1(1) = a > 0$, $p_1(0) = b = 1 - a > 0$ (sukces lub porażka) $\varphi = b + ae^{i\chi}$, $\bar{x} = a$, $\sigma^2 = ab$.

Bernoulliego $p_m = \underbrace{p_1 * \dots * p_1}_n$:

$$p_n(k) = \binom{n}{k} a^k b^{n-k}$$

$\varphi = (b + ae^{i\chi})^n$, $\bar{x} = na$, $\sigma^2 = nab$.

Poissona: $p(k) = e^{-\lambda} \lambda^k / k!$ (Bernoulliego w granicy $n \rightarrow \infty$, $\lambda = an$), $\varphi = \exp(\lambda(e^{i\chi} - 1))$, $\bar{x} = \sigma^2 = C_{m>0} = \lambda$.

14.2 Ciągłe

Jednorodny: $\rho(x) = 1/(b-a)$ dla $x \in [a, b]$ a zero poza tym, $\varphi = (e^{i\chi b} - e^{i\chi a}) / i\chi(b-a)$, $\bar{x} = (a+b)/2$, $\sigma^2 = (b-a)^2/12$

Gausa:

$$\rho_G = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-(x - \bar{x})^2 / 2\sigma^2)$$

$\varphi = i\chi\bar{x} - \sigma^2\chi^2/2$ czyli $C_{m>2} = 0$.

Uciąglony rozkład Poissona dąży do rozkładu Gaussa z $\bar{x} = \sigma^2 = \lambda$ dla dużych λ (na mocy wzoru Stirlinga).

Cauchy'ego-Lorentza-Wignera-Breita (pojawia się w wielu sytuacjach, np. w zjawiskach spontanicznej emisji, rozpadu, szerokości linii widmowych):

$$\rho(x) = \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (x - \bar{x})^2}$$

$\varphi = \exp(i\bar{x}\chi - \gamma|\chi|)$, ma nieskończoną wariancję!



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

15 Notacja

- \cdot – iloczyn skalarny
- \times – iloczyn wektorowy
- Δ – zmiana (czasem laplasjan)
- $\vec{a} = (a_1, a_2, a_3) = (a_x, a_y, a_z)$ – wektor
- \hat{X} – operator/macierz
- \check{X} – superoperator (operator działa na wektorach, superoperator na operatorach)
- \vec{d} – różniczka
- d – różniczka zupełna
- d/dx pochodna jednej zmiennej (także $f'(x) = df/dx$), druga $f''(x)$, m -krotna d^m/dx^m lub $f^{(m)}(x)$
- $(\partial/\partial x)_{y,z}$ – pochodna cząstkowa po x przy stałym y, z , wielokrotna $\partial^n/\partial x^k \partial y^l \partial z^m$, $n = k + l + m$.
- ∇ – wektor pochodnych cząstkowych $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$
- \int – całka
- \int_C – całka po obszarze/krzywej C
- \oint_C – całka po krzywej/powierzchni zamkniętej C
- ∞ – nieskończoność (dodatnia rzeczywista, o ile nie napisane inaczej)
- $R = k_B N_A \simeq 8,3144621(75) \text{kgm}^2/\text{Ks}^2 \text{mol}$ – stała gazowa
- K – Kelvin, jednostka temperatury bezwzględnej, temperatura punktu potrójnego wody jest $273,16 \text{K}$ (skład izotopowy $0,00015576$ ^2H na mol ^1H , $0,0003799$ ^{17}O na mol ^{16}O , $0,0020052$ ^{18}O na mol ^{16}O).
- $k_B \simeq 1,3806488(13) \times 10^{-23} \text{kgm}^2/\text{Ks}^2$ – stała Boltzmanna
- $N_A \simeq 6,02214129(27) \times 10^{23}/\text{mol}$ – liczba Avogadra
- U – energia
- V – objętość



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- A – powierzchnia
- N – liczba moli (czasem liczba cząstek)
- N_i – liczba moli (cząstek) rodzaju i
- \mathcal{M} – magnetyzacja
- M – gęstość magnetyzacji
- q – ładunek
- $n = N/V$ – koncentracja (gęstość liczebności) moli/cząstek
- $n_i = N_i/V$
- $v = V/N$ – objętość molowa
- $u = U/N$ – energia molowa (uwaga: czasem wyjątkowo gęstość energii $u = U/V$)
- W – praca
- Q – ciepło
- S – entropia
- $s = S/N$ – entropia molowa
- T – temperatura bezwzględna
- τ – temperatura empiryczna
- C_x – pojemność cieplna (ciepło właściwe) przy stałym x
- c_x – molowa pojemność cieplna (molowe ciepło właściwe) przy stałym x
- κ_x – ściśliwość przy stałym x
- α_x – rozszerzalność temperaturowa przy stałym x
- p – ciśnienie
- μ, μ_i – potencjał chemiczny (i -tego składnika)
- F – energia swobodna Helmholtza
- G – energia/entalpia swobodna Gibbsa
- H – entalpia albo funkcja Hamiltona



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- L – długość albo funkcja Lagrange'a
- \vec{B} – pole magnetyczne
- \vec{E} – pole elektryczne
- Φ – potencjał elektryczny
- \vec{A} – potencjał magnetyczny
- \vec{F} – siła
- I – prąd
- \vec{j} – gęstość prądu
- $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{kgm}/(\text{sA})^2 \simeq 1,2566370614... \times 10^{-6} \text{kgm}/(\text{sA})^2$ – przenikalność magnetyczna próżni
- $c = 299792458 \text{m/s}$ – prędkość światła
- $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2 \simeq 8,854187817620... \times 10^{-12} \text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3}$ – przenikalność elektryczna próżni
- $\hbar \simeq 1,054571726(47) \times 10^{-34} \text{kgm}^2/\text{s}$ – (kreślona) stała Plancka
- $e \simeq (-)1,602176565(35) \times 10^{-19} \text{As}$ – ładunek elektronu



Projekt *Fizyka kształcenie dla gospodarki opartej na wiedzy* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego