

Kwantowa mechanika statystyczna Gibbsa I

Podstawą mechaniki statystycznej Gibbsa przedstawionej w poprzednich wykładach jest mechanika klasyczna, której stosowalność, jak wiemy, jest ograniczona. W świecie atomów obowiązuje mechanika kwantowa, więc i ona winna stanowić fundament mechaniki statystycznej, której wszak ambicją jest wywiedzenie opisu układów makroskopowych z fundamentalnych praw dynamicznej teorii mikroskopowej.

Uwagi wstępne

- Zaczniemy od wyjaśnienia w jakich warunkach załamuje się opis gazu oparty na mechanice klasycznej. Uwzględnienie efektów kwantowych staje się konieczne, gdy długość fali de Broglie'a przestaje być dużo mniejsza i staje się porównywalna z charakterystyczną długością występującą w problemie. W przypadku gazów ową długością jest średnia odległość między cząstkami gazu, która w przybliżeniu wynosi $\rho^{-1/3}$, gdzie ρ jest gęstością gazu. Należy pamiętać, że ρ^{-1} jest objętością przypadającą na jedną cząstkę. Długość fali de Broglie'a λ_B cząstki gazu ocenimy następująco. Jak wiemy, średnia kinetyczna energia cząstki wyraża się przez temperaturę jako $E = \frac{3}{2}k_B T$. Jeśli średnią energię zapisać wzorem $E = \frac{p^2}{2m}$, w którym p jest średnim pędem a m masą cząstki, to mamy $p = \sqrt{3mk_B T}$. Ponieważ λ_B jest ilorazem stałej Plancka h i pędu, więc znajdujemy typową długość fali de Broglie'a cząstki gazu jako $\lambda_B = \frac{2\pi h}{\sqrt{3mk_B T}}$. A zatem gaz może być traktowany jako klasyczny, jeśli

$$\rho \left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{3mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (1)$$

W przeciwnym wypadku ujawniają się efekty kwantowe. Widzimy, że reżim klasyczny możemy naruszyć podwyższając gęstość gazu lub obniżając jego temperaturę. Zauważmy przy tym, że w obszarze niskich temperatur efekty kwantowe nie ograniczają się do rozmiarów atomowych, gdyż długość fali de Broglie'a może być wówczas od nich większa.

- Wielkości obserwowalne - observable - reprezentowane są w mechanice kwantowej przez operatory działające w przestrzeni stanów tworzonej przez zupełny zbiór funkcji falowych. Zadaniem kwantowej mechaniki statystycznej jest wyznaczenie wartości oczekiwanych operatorów, reprezentujących określone wielkości fizyczne, takich jak

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv (\psi, \hat{O}\psi), \quad (2)$$

gdzie \hat{O} jest obserwabłą, ψ jest funkcją falową układu N cząstek, a (ψ_1, ψ_2) jest iloczynem skalarnym funkcji falowych ψ_1 i ψ_2 .

- Zakładamy, że hamiltonian układu \hat{H} nie zależy od czasu, więc funkcję falową ψ możemy rozłożyć na niezależne od czasu funkcje własne energii φ_n , takie że

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad (3)$$

czyli

$$\psi = \sum_n C_n \varphi_n. \quad (4)$$

W przypadku widma ciągłego sumę w powyższym wzorze należy zastąpić odpowiednią całką. Wartość oczekiwaną (2) możemy teraz zapisać jako

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m (\varphi_n, \hat{O}\varphi_m). \quad (5)$$

- Mechanika statystyczna interesuje się wielkościami uśrednionymi po interwale czasowym, który jest długi w porównaniu z typowym czasem, w jakim następują mikroskopowe zmiany układu. Przyjmuje się przy tym postulat faz przypadkowych, zgodnie z którym

$$\overline{C_n^* C_m} = 0, \quad \text{gdy } n \neq m, \quad (6)$$

gdzie kreska oznacza uśrednianie po makroskopowym czasie τ , czyli

$$\overline{A} \equiv \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt' A(t'). \quad (7)$$

Postulat faz przypadkowych stwierdza brak interferencji różnych stanów układów, który powoduje, że wartość oczekiwana (5) uśredniona po makroskopowym czasie przybiera uproszczoną postać

$$\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_n \overline{|C_n|^2} (\varphi_n, \hat{O} \varphi_n). \quad (8)$$

- Kwantowym zespołem statystycznym nazywamy zupełny zbiór stanów φ_n .

Zespół mikrokanoniczny

- Zespół mikrokanoniczny jest zbiorem stanów układu izolowanego o energii U , przy czym wszystkie stany, których energia E_n mieści się w przedziale $U \leq E_n \leq U + \delta U$, gdzie δU jest dokładnością określenia energii układu, są równoprawdopodobne. Jest to kwantowa wersja fundamentalnego założenia równych *a priori* prawdopodobieństw.
- Odpowiednikiem klasycznej objętości fazowej jest liczba $\Gamma_N(U, V)$ stanów φ_n spełniających warunek $U \leq E_n \leq U + \delta U$.
- Tak jak w przypadku klasycznego zespołu mikrokanonicznego, związek z termodynamiką ustanowiony jest poprzez definicję entropii jako

$$S(U, V) \equiv k_B \ln \Gamma_N(U, V). \quad (9)$$

- W temperaturze zera bezwzględnej energia układu odpowiada energii jego stanu podstawowego, a $\Gamma_N(U, V)$ równa jest degeneracji tego stanu, którą oznaczmy jako \mathcal{N} . A zatem

$$S(T = 0, V) \equiv k_B \ln \mathcal{N}. \quad (10)$$

Zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki entropia w zerowej temperaturze znika, co w mechanice statystycznej oznacza, że $S(T = 0, V) \ll k_B N$. Aby spełnić ten warunek, degeneracja stanu podstawowego \mathcal{N} może być co najwyżej rzędu N^k , gdzie $k \ll N$.

Zespół kanoniczny

- Kwantowy zespół kanoniczny wprowadzamy tak samo jak w teorii klasycznej, jako pozostający w kontakcie cieplnym podukład układu izolowanego. Okazuje się, że stany zespołu kanonicznego nie są już równoprawdopodobne, lecz zachodzi

$$\overline{|C_n|^2} \sim e^{-\beta E_n}, \quad (11)$$

gdzie $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$.

- Sumę statystyczną definiujemy jako

$$Q_N(T, V) \equiv \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (12)$$

- Związek z termodynamiką ustanawiamy, tak jak w przypadku zespołu klasycznego, definiując energię układu jako wartość średnią

$$U \equiv \frac{1}{Q_N(T, V)} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}, \quad (13)$$

a energię swobodną tak samo jak klasycznie tj.

$$F(T, V) \equiv -k_B T \ln Q_N(T, V). \quad (14)$$

Wielki zespół kanoniczny

- Procedura wprowadzenia wielkiego zespołu kanonicznego jest identyczna jak w klasycznej mechanice Gibbsa. Tak samo definiowana jest wielka suma statystyczna Ξ przez sumę statystyczną Q_N czyli

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V), \quad (15)$$

gdzie aktywność z wyraża się przez potencjał chemiczny jako $z \equiv e^{\beta\mu}$.

- Związek z termodynamiką ustanawiają takie same jak klasyczne wzory

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, z), \quad (16)$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z), \quad (17)$$

$$pV = k_B T \ln \Xi(T, V, z), \quad (18)$$

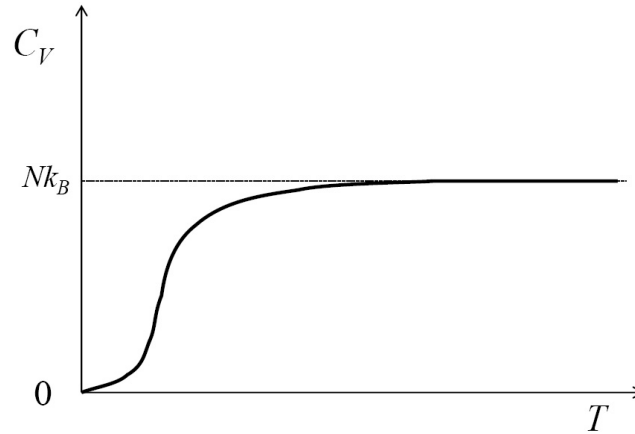
które będziemy w wykorzystywać w przyszłości.

Model kwantowego kryształu

Jako proste zastosowanie wprowadzonych formuł, rozważymy kwantową wersję modelu kryształu jako N niezależnych od siebie oscylatorów harmonicznyc.

- Energia pojedynczego oscylatora kwantowego wynosi $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$, gdzie liczba kwantowa $n = 0, 1, 2, \dots$
- Gdy mamy N oscylatorów, całkowita ich energia wynosi $E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}$, a sumowanie po stanach układu sprowadza się do sumowania po liczbach n_1, n_2, \dots, n_N od 0 do ∞ . Suma statystyczna wynosi zatem

$$\begin{aligned} Q_N(T, V) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta(E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N})} = \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta E_{n_1}} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta E_{n_2}} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta E_{n_N}} \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \right)^N = \left(e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \right)^N = \left(\frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)^N, \end{aligned} \quad (19)$$



Rysunek 1: Zależność pojemności cieplnej od temperatury.

gdzie zastosowaliśmy znany wzór na sumowanie szeregu geometrycznego

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}. \quad (20)$$

- Energię kryształu obliczamy jako

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N(T, V) = N \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} \right), \quad (21)$$

gdzie drugi człon odpowiada tzw. *drganiom zerowym*.

- Pojemność cieplna układu wynosi

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N}{k_B T^2} \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (22)$$

Znajdziemy jeszcze wyrażenia na C_V odpowiadające wysokim i niskim temperaturom:

$$C_V \approx \begin{cases} Nk_B & \text{gdy } k_B T \gg \hbar\omega, \\ \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} e^{-\beta\hbar\omega} & \text{gdy } k_B T \ll \hbar\omega. \end{cases} \quad (23)$$

Schematyczny przebieg zależności pojemności cieplnej od temperatury przedstawia Rys. 1.

- Znaleziona wcześniej pojemność cieplna układu N klasycznych oscylatorów harmonicznycch wynosiła $3Nk_B$. Owe oscylatory jednak były trójwymiarowe, mieliśmy więc $3N$ oscylatorów jednowymiarowych. A zatem wysokotemperaturowy wynik (23) po zamianie N na $3N$ zgadza się, zgodnie z oczekiwaniami, z rezultatem klasycznym. W obszarze niskich temperatur natomiast mamy jakościowo inną pojemność cieplną, która, jak łatwo sprawdzić, znika, gdy temperatura dąży do zera. W odróżnieniu więc od wyniku klasycznego, kwantowy zgodny jest z trzecią zasadą termodynamiki, wymagającą, aby pojemność cieplna znikała w zerowej temperaturze.