

Rozdział 4

Elementy termodynamiki statystycznej

4.1 Mikrokanoniczny rozkład prawdopodobieństwa

Na podstawie rozważań rozdziału 1 dysponujemy wszystkimi przesłankami, by skonstruować jawną postać gęstości rozkładu prawdopodobieństwa $\rho(s)$ opisującej makroskopowy układ fizyczny znajdujący się w stanie równowagi termodynamicznej. Rozkład ten z jednej strony musi być stały w czasie, tak, by średnie wszystkich zmiennych dynamicznych były stałe, a z drugiej strony musi stanowić pogrubiony opis jednorodnego rozkładu stanów zespołu statystycznego na całym dostępnym dla ruchu podzbiornym przestrzeni stanów, a więc musi być również stały na tym podzbiornym.

Stan równowagi termodynamicznej związany jest z maksymalną wartością entropii pogrubionego rozkładu prawdopodobieństwa. Z rozważań paragrafu 1.7 wynika, że rozkład prawdopodobieństwa stały na pewnym podzbiornym \mathbf{A} , a poza nim równy zero, daje wartość entropii większą niż każdy inny rozkład prawdopodobieństwa stały na zbiorze *mniej* od \mathbf{A} . Udowodnijmy teraz, że rozkład stały na \mathbf{A} daje największą wartość entropii spośród *wszystkich* rozkładów różnych od zera na \mathbf{A} .

Entropia jest *funkcjonałem* (funkcją określoną na zbiorze funkcji) gęstości rozkładu prawdopodobieństwa:

$$S[\rho] = -k_B \int_{\mathbf{A}} ds \rho(s) \ln \rho(s). \quad (4.1)$$

Od funkcji ρ żądamy, by spełniały warunek unormowania do jedności na \mathbf{A} :

$$\int_{\mathbf{A}} ds \rho(s) = 1. \quad (4.2)$$

Problem znalezienia postaci funkcji ρ , dla której funkcjonal (4.1) przyjmuje wartość maksymalną przy warunku (4.2), jest równoważny problemowi znalezienia postaci

funkcji maksymalizującej funkcjonał odpowiednio rozszerzony:

$$-k_B \int_{\mathbf{A}} ds [\rho \ln \rho + \alpha \rho]. \quad (4.3)$$

Wielkość α nazywa się *nieoznaczonym czynnikiem Lagrange'a* dla warunku (4.2) a jej wartość określona jest przez ten właśnie warunek.

Znajdowaniem wartości ekstremalnych funkcjonałów, minimalnych lub maksymalnych, zajmuje się rachunek wariacyjny, znany np. z efektywnego zastosowania w mechanice klasycznej w sformułowaniu Lagrange'a. Zgodnie z regułami tego rachunku całka z ustalonymi granicami, zależna tylko od pewnej funkcji ρ lecz nie od jej pochodnych, przyjmuje wartość ekstremalną, gdy zeruje się pochodna wyrażenia pod całką względem tej funkcji. W naszym wypadku oznacza to warunek

$$\frac{d}{d\rho} [\rho \ln \rho + \alpha \rho] = \ln \rho + 1 + \alpha = 0 \quad (4.4)$$

lub, po wprowadzeniu nowej wielkości

$$1 + \alpha = \ln \Omega, \quad (4.5)$$

warunek

$$\rho(s) = \Omega^{-1} = \text{const.} \quad (4.6)$$

Udowodniliśmy więc, że rzeczywiście rozkład prawdopodobieństwa o ekstremalnej (w naszym wypadku największej) entropii jest stały. Odpowiada mu wartość

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (4.7)$$

Z warunku normalizacji (4.2) wynika wartość wielkości Ω związanej z czynnikiem nieoznaczonym Lagrange'a α :

$$\Omega = \int_{\mathbf{A}} ds. \quad (4.8)$$

Zrekonstruowaliśmy więc wynik (1.24). Stały na pewnym obszarze rozkład prawdopodobieństwa (4.6) nazywamy *rozkładem mikrokanonicznym*.

4.2 Kanoniczny rozkład prawdopodobieństwa

W paragrafie 2.2 pokazaliśmy, że pojęcie równowagi termodynamicznej jest względne. Własności szukanego rozkładu prawdopodobieństwa musimy więc zrelatywizować: powinien być stały *w danej skali czasowej* i o stałych wartościach ograniczonych do obszarów dostępnych dla ruchu również tylko w danej skali czasowej (oddzielonych "wąskimi gardłami", porównaj rys. 2.4). Globalna stałość jest osiągnięta dopiero w odpowiednio większej skali czasowej.

Lecz jak określić obszar przestrzeni fazowej “dostępny w danej skali czasowej dla ruchu”? Moglibyśmy utożsamić podzbiór \mathbf{A} z pewną hiperpowierzchnią w \mathbf{S} określoną przez ustalenie wartości wybranej zmiennej dynamicznej

$$\mathcal{X}(s) = X, \quad (4.9)$$

na przykład energii \mathcal{H} , o której wiemy na pewno, że jest stałą ruchu dla równań Hamiltona (1.5). Ale jak określić możliwą zmianę tego obszaru w większej skali czasowej? Co więcej, jak uwzględnić wypadek, gdy rozkład ma stałą, lecz *różną* wartość w różnych podzbiórach wchodzących w skład całego obszaru dostępnego dla ruchu? Możemy to zrobić zastępując warunek (4.9) słabszym warunkiem określonej wartości *średniej* zmiennej dynamicznej \mathcal{X} :

$$\langle \mathcal{X} \rangle \equiv \int_{\mathbf{S}} ds \mathcal{X}(s) \rho(s) = X. \quad (4.10)$$

Zmiana wartości średniej $\langle \mathcal{X} \rangle$ w czasie może wynikać ze zmiany obszaru dostępnego dla ruchu, czyli postaci samej funkcji ρ w równości (4.10) lub, w wypadku zmiennej dynamicznej \mathcal{X} typu (1.36), o kilku dyskretnych wartościach, ze zmiany wartości funkcji ρ na różnych obszarach określoności \mathcal{X} (rys. 2.4). Dla zmiennych makroskopowych postaci sumy (1.40) fluktuacje są zaniedbywalne i warunek (4.10), choć bogatszy w możliwości, w istocie nie różni się od warunku (4.9).

Będziemy szukać zatem funkcji maksymalizującej funkcjonał

$$S[\rho] = -k_B \int_{\mathbf{S}} ds \rho(s) \ln \rho(s), \quad (4.11)$$

z całką określoną na *całej* przestrzeni stanów \mathbf{S} , przy *dwóch* warunkach dodatkowych:

$$\int_{\mathbf{S}} ds \rho(s) = 1 \quad (4.12)$$

(teraz unormowanie obowiązuje względem całej przestrzeni stanów \mathbf{S}) i (4.10). Wprowadzając dwa czynniki nieoznaczone Lagrange’a α i β , szukamy warunku koniecznego maksymalizacji funkcjonału

$$-k_B \int_{\mathbf{S}} ds [\rho \ln \rho + \alpha \rho + \beta \mathcal{X} \rho]. \quad (4.13)$$

Jest nim zerowanie się pochodnej wyrażenia pod całką, czyli

$$\ln \rho + 1 + \alpha + \beta \mathcal{X} = 0. \quad (4.14)$$

Stąd

$$\rho(s) = Z^{-1} e^{-\beta \mathcal{X}(s)}, \quad (4.15)$$

gdzie

$$\ln Z = 1 + \alpha. \quad (4.16)$$

Rozkładowi (4.15) odpowiada entropia

$$S = k_B \ln Z + k_B \beta X. \quad (4.17)$$

Rozkład (4.15) nazywamy *kanonicznym rozkładem prawdopodobieństwa*. Jego postać wprowadził po raz pierwszy do fizyki Gibbs, rozważając odpowiednio zdefiniowany statystyczny zespół układów makroskopowych. Zauważmy, że jeśli zmienna \mathcal{X} ma postać sumy (1.41), to, ponieważ eksponens sumy jest równy iloczynowi eksponensów, rozkład kanoniczny (4.15) faktoryzuje się tak jak (1.41), więc w rzeczywistości opisuje zespół statystyczny wielu identycznych nieskorelowanych podukładów pojedynczej kopii układu makroskopowego. Zgodnie z komentarzem do formuły (1.41) jest obojętne, czy dyskutowany rozkład opisuje cały układ, czy tylko niezależny statystycznie podukład.

Z warunku normalizacji rozkładu prawdopodobieństwa do jedności wynika, że

$$Z(\beta) = \int_{\mathbf{s}} ds e^{-\beta \mathcal{X}(s)}. \quad (4.18)$$

Wielkość Z nazywamy *sumą stanów*. Różniczkując po β otrzymujemy

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int_{\mathbf{s}} ds \mathcal{X} e^{-\beta \mathcal{X}(s)} = -Z \langle \mathcal{X} \rangle, \quad (4.19)$$

czyli

$$X = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (4.20)$$

Jest to równanie, z którego można wyznaczyć wartość drugiego czynnika nieoznaczonego Lagrange'a β .

Zróżniczkujemy funkcję $\ln Z$ jeszcze raz po β :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= - \frac{\partial X}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z^{-1} \int_{\mathbf{s}} ds \mathcal{X}(s) e^{-\beta \mathcal{X}(s)} \\ &= Z^{-2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \int_{\mathbf{s}} ds \mathcal{X}(s) e^{-\beta \mathcal{X}(s)} + Z^{-1} \int_{\mathbf{s}} ds \mathcal{X}(s)^2 e^{-\beta \mathcal{X}(s)} \\ &= - \langle \mathcal{X} \rangle^2 + \langle \mathcal{X}^2 \rangle. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Otrzymaliśmy ważny wynik mówiący o tym, że pochodna średniej X po czynniku nieoznaczonym Lagrange'a β określa wartość dyspersji (kwadratu odchylenia standardowego charakteryzującego fluktuację) odpowiadającej jej zmiennej dynamicznej \mathcal{X} :

$$\frac{\partial X}{\partial \beta} = - \langle (\delta \mathcal{X})^2 \rangle. \quad (4.22)$$

4.3 Statystyczna interpretacja termodynamiki

W warunkach ustalonej temperatury $T = \text{const}$ łatwo dokonać statystycznej interpretacji termodynamiki fenomenologicznej na gruncie mechaniki mikroskopowej. Interpretacja sprowadza się do utożsamienia entropii Clausiusa z paragrafu 2.3 z wprowadzoną w paragrafie 1.7 entropią Boltzmana-Gibbsa.

Dla kanonicznego rozkładu prawdopodobieństwa (4.15), identyfikując wybraną zmienną z energią, $X = E$, $\mathcal{X} = \mathcal{H}$, z równania (4.17) otrzymujemy równanie

$$S = k_B \ln Z + k_B \beta E. \quad (4.23)$$

Porównując je z równaniem (3.20), które przepisać można w postaci

$$S = -T^{-1}F + T^{-1}E, \quad (4.24)$$

otrzymujemy prostą interpretacją wprowadzonych dotąd w sposób tylko formalny dwóch czynników nieoznaczonych Lagrange'a. Czynniki β ma sens fizyczny odwrotności temperatury:

$$\beta = 1/k_B T, \quad (4.25)$$

natomiast logarytm sumy stanów jest związany z energią swobodną:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \int_{\mathbf{S}} ds e^{-\mathcal{H}(s)/k_B T}. \quad (4.26)$$

Porównując równanie (3.75) z równaniem (4.22) otrzymujemy statystyczną interpretację pojemności cieplnej jako wielkości proporcjonalnej do średniej kwadratu fluktuacji energii, co uzasadnia jej dodatnią wartość:

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta \mathcal{H})^2 \rangle. \quad (4.27)$$

Energia całkowita układu E jest proporcjonalna do ilości podukładów N stąd, przyjmując że pojemność C jest wielkością skończoną, średnia kwadratu fluktuacji energii musi być także proporcjonalna do N a samo odchylenie standardowe wartości energii, do \sqrt{N} . Względna fluktuacja energii dąży więc do zera w granicy bardzo dużego N . Poza wyjątkowymi sytuacjami gdy pojemność staje się nieskończenie wielka (wspomniany już stan krytyczny), opis statystyczny z wykorzystaniem rozkładu mikrokanonicznego prawdopodobieństwa (4.6) z warunkiem (4.9) jest więc rzeczywiście równoważny opisowi z wykorzystaniem rozkładu kanonicznego (4.15) z warunkiem (4.10).

4.4 Termodynamika klasycznego gazu doskonałego

Przy zaniedbaniu energii rotacyjnej i wewnątrzcząsteczkowej (co można uzasadnić dopiero na gruncie mechaniki kwantowej) energia całkowita układu N identycznych nieoddziałujących cząsteczek gazu doskonałego składa się tylko z energii

kinetycznej ruchu postępowego:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (4.28)$$

gdzie m oznacza masę każdej cząsteczki. Łatwo w tym wypadku policzyć wielowymiarową całkę objętościową reprezentującą sumę stanów:

$$Z = \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N e^{-(2mk_{\text{B}}T)^{-1} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2}. \quad (4.29)$$

W wyrażeniu (4.29) wprowadziliśmy wprost temperaturę, $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$.

Ponieważ kwadrat pędu każdej cząsteczki jest sumą kwadratów jego trzech składowych:

$$\mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \quad (4.30)$$

a eksponent sumy jest równy iloczynowi eksponentów, wyrażenie (4.29) jest w istocie wielokrotnym iloczynem całek typu

$$\int d\mathbf{r} = \frac{V}{N} \quad (4.31)$$

oraz

$$\int dp e^{-p^2/2mk_{\text{B}}T} = (2\pi mk_{\text{B}}T)^{1/2}. \quad (4.32)$$

Pierwsza całka ma sens objętości przypadającej na jedną cząsteczkę, a druga całka jest dobrze znaną z elementarnego wykładu rachunku różniczkowego i całkowego całką z funkcji Gaussa w granicach od $-\infty$ do $+\infty$. Czytelnikowi pozostawiamy tylko ćwiczenie w odpowiedniej zamianie zmiennej całkowania.

Uwzględniając (4.31) i (4.32) znajdujemy, dla układu o ustalonym V i N , sumę stanów:

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{V}{N}\right)^N (2\pi mk_{\text{B}}T)^{3N/2}. \quad (4.33)$$

Zgodnie z komentarzem w paragrafie 1.7 wielkość ta, jako całka objętościowa po przestrzeni fazowej, posiada wymiar działania podniesionego do potęgi $3N$. W określeniu energii swobodnej (4.26) występuje jednak logarytm, który ma dobrze określony sens tylko w wypadku, gdy suma stanów jest wielkością bezwymiarową. Uzyskamy to wprowadzając odpowiednią jednostkę objętości V_0 i temperatury T_0 oraz przepisując (4.33) w postaci

$$Z(T, V, N) = \left[N^{-1} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right]^N. \quad (4.34)$$

Otrzymane w ten sposób wyrażenie na energię swobodną gazu doskonałego,

$$F(T, V, N) = -Nk_{\text{B}}T \ln \left[N^{-1} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right], \quad (4.35)$$

pozwała wyliczyć entropię:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -T^{-1}F + \frac{3}{2}Nk_B, \quad (4.36)$$

skąd, korzystając z (4.24), energię

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T. \quad (4.37)$$

Energia nie zależy nie tylko od rodzaju cząsteczek (ich masy) ale i od objętości.

Ciśnienie, a więc drugie równanie stanu, otrzymamy różniczkując energię swobodną po objętości:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (4.38)$$

Potencjał chemiczny (trzecie równanie stanu) otrzymujemy natomiast różniczkując energię swobodną po ilości cząsteczek

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = N^{-1}F + k_B T = \left(\frac{5}{2}k_B - \frac{S}{N} \right) T. \quad (4.39)$$

Wszystkie wyprowadzone tutaj równania pokrywają się z równaniami termodynamiki fenomenologicznej gazu doskonałego dyskutowanymi w paragrafie 2.7.

4.5 Uogólniony kanoniczny rozkład prawdopodobieństwa

Warunek (4.10) można rozszerzyć, zadając wartości średnie większej liczby zmiennych dynamicznych \mathcal{X}_i , $i = 0, 1, \dots, n$ ($\mathcal{X}_0 \equiv \mathcal{H}$):

$$\langle \mathcal{X}_i \rangle \equiv \int_{\mathbf{s}} ds \mathcal{X}_i(s) \rho(s) = X_i. \quad (4.40)$$

Procedura wariacyjna prowadzi wtedy do *uogólnionego rozkładu kanonicznego*

$$\rho(s) = Z^{-1} e^{-\sum_i \beta_i \mathcal{X}_i(s)} \quad (4.41)$$

o entropii

$$S = k_B \ln Z + k_B \sum_i \beta_i X_i, \quad (4.42)$$

gdzie suma stanów

$$Z(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n) = \int_{\mathbf{s}} ds e^{-\sum_i \beta_i \mathcal{X}_i(s)}. \quad (4.43)$$

Związek (4.20) jest zastąpiony przez $1 + n$ związków

$$X_i = - \frac{\partial}{\partial \beta_i} \ln Z \quad (4.44)$$

pozwalających wyznaczyć wartości $1 + n$ czynników nieoznaczonych Lagrange'a β_i , natomiast równanie (4.22) zastępuje $1 + n$ ogólniejszych równań

$$\frac{\partial X_i}{\partial \beta_j} = -\langle \delta \mathcal{X}_i \delta \mathcal{X}_j \rangle. \quad (4.45)$$

Wyrażenie (4.41) przedstawia najogólniejszą postać gęstości rozkładu prawdopodobieństwa układu znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej w pewnej ustalonej skali czasowej. Rozkład jest jednoznacznie określony przez wartości średnie niewielkiej (w stosunku do wszystkich mikroskopowych stopni swobody) liczby wyróżnionych zmiennych dynamicznych. W rozdziale 2 utożsamiliśmy je ze *zmiennymi termodynamicznymi*. Wartości średnie wszystkich innych zmiennych dynamicznych albo się zerują albo, w wypadku zmiennych *szybkich*, są zdeterminowane przez wartości średnie zmiennych wyróżnionych albo, w wypadku zmiennych *bardzo wolnych*, są zamrożone. Wyróżnione zmienne uważamy za *wolne* w tym sensie, że w dłuższej od pierwotnie ustalonej skali czasu ich wartości średnie mogą się zmieniać aż do osiągnięcia wartości stałej charakteryzującej stan równowagi termodynamicznej na wyższym szczeblu hierarchii czasowej. Uogólniony kanoniczny rozkład prawdopodobieństwa (4.41) opisuje więc zarówno stan równowagi częściowej, jak i całkowitej i jedyna różnica polega na liczbie wyróżnionych zmiennych dynamicznych.

Dla układu o jednym termodynamicznym stopniu swobody, $i = 0, 1$, $\mathcal{X}_0 = \mathcal{H}$, $X_0 = E$, $\mathcal{X}_1 = \mathcal{X}$, $X_1 = X$, w warunkach ustalonej nie tylko temperatury, ale jeszcze dodatkowo siły termodynamicznej A sprzężonej ze zmienną X , porównując równanie (4.42) z z równaniem

$$S = -T^{-1}G + T^{-1}E + AT^{-1}X \quad (4.46)$$

wyniającym z drugiego równania (3.40), otrzymujemy

$$\rho(s) = Z^{-1} e^{-(\mathcal{H}(s) - A\mathcal{X}(s))/k_B T} \quad (4.47)$$

oraz

$$G(T, A) = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \int_{\mathbf{S}} ds e^{-(\mathcal{H}(s) - A\mathcal{X}(s))/k_B T}. \quad (4.48)$$

Fluktuacje zmiennej dynamicznej \mathcal{X} określają pojemność:

$$C = - \left(\frac{\partial X}{\partial A} \right)_T = \frac{1}{k_B T} \langle (\delta \mathcal{X})^2 \rangle. \quad (4.49)$$

W szczególnym przypadku gdy $X = V$, $A = P$ ($G = \mu N$), rozkład (4.47) nazywamy *rozkładem Bogusławskiego*, a gdy $X = N$, $A = -\mu$ ($G = -PV$), *wielkim rozkładem kanonicznym*.

Równania (4.26), (4.48) czy, ogólniej, (4.43) są podstawą do obliczeń energii swobodnej czy potencjału termodynamicznego na bazie teoretycznych modeli mikroskopowych. Znając te funkcje łatwo już można znaleźć równania stanu określające wszystkie inne wielkości termodynamiczne (porównaj związki (4.44) odpowiadające równaniom (3.60)).

4.6 Kwantowe gazy doskonałe

W języku wielkiego rozkładu kanonicznego można zbudować podstawy termodynamiki statystycznej układów cząsteczek kwantowych bez konieczności wprowadzania odpowiedniego, dużo bardziej rozwiniętego, formalizmu. Dwie cechy odróżniają zasadniczo układy cząsteczek kwantowych od klasycznych. Po pierwsze, dopuszczalne stany układu kwantowego poruszającego się w ograniczonej przestrzeni tworzą zbiór dyskretny (przeliczalny) a nie ciągły. Całka określająca $Z(T, \mu)$ powinna więc być zastąpiona przez sumę

$$Z(T, \mu) = \sum_s e^{-(\mathcal{H}(s) - \mu \mathcal{N}(s))/k_B T}. \quad (4.50)$$

Po drugie, cząsteczki kwantowe są nieodróżnialne i nie można ich numerować. Nie ma więc sensu rozważać stanów każdej cząsteczki z osobna, tak jak w paragrafie 4.4. Powinno się raczej mówić o liczbie cząsteczek znajdujących się w kolejnych dostępnych stanach jednocząstkowych. Stan układu wielu identycznych cząsteczek kwantowych scharakteryzowany jest więc przez ciąg *liczb obsadzeń* wszystkich możliwych stanów jednocząstkowych:

$$s = (n_1, n_2, \dots, n_i, \dots). \quad (4.51)$$

Energię układu wielu nieoddziałujących cząsteczek kwantowych należy zapisać w postaci

$$\mathcal{H}(n_1, n_2, \dots) = \sum_i \epsilon_i n_i. \quad (4.52)$$

Tutaj indeks i numeruje *stany* a nie, tak jak w wyrażeniu (4.28), *cząsteczki*. Zmienna dynamiczna określająca całkowitą liczbę cząsteczek ma postać sumy

$$\mathcal{N}(n_1, n_2, \dots) = \sum_i n_i. \quad (4.53)$$

Możemy teraz spróbować policzyć sumę stanów (4.50) dla gazu doskonałego cząsteczek kwantowych:

$$Z(T, \mu) = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta (\epsilon_i - \mu) n_i}. \quad (4.54)$$

W mechanice kwantowej wyróżnia się dwa rodzaje cząsteczek: *bozony*, dla których liczby obsadzeń przybierać mogą dowolne wartości $n_i = 0, 1, 2, \dots$, oraz *fermiony*, dla których, wobec zakazu Pauliego, liczby obsadzeń przyjmować mogą tylko dwie wartości $n_i = 0, 1$.

Dla bozonów suma w drugim wyrażeniu (4.54) jest sumą szeregu geometrycznego:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon - \mu)n} = \left[1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right]^{-1}, \quad (4.55)$$

skąd

$$Z(T, \mu) = \prod_i \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^{-1}. \quad (4.56)$$

Wielki potencjał

$$G(T, \mu) = -k_B T \ln Z(T, \mu) = k_B T \sum_i \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right], \quad (4.57)$$

a średnia całkowita liczba cząsteczek (określająca potencjał chemiczny μ ,

$$N = - \left(\frac{\partial G}{\partial \mu} \right)_T = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}. \quad (4.58)$$

Dla fermionów suma w drugim wyrażeniu (4.54) zawiera tylko dwa wyrazy:

$$\sum_{n=0}^1 e^{-\beta(\epsilon - \mu)n} = 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}, \quad (4.59)$$

skąd

$$Z(T, \mu) = \prod_i \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]. \quad (4.60)$$

Wielki potencjał

$$G(T, \mu) = -k_B T \ln Z(T, \mu) = -k_B T \sum_i \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right], \quad (4.61)$$

a średnia całkowita liczba cząsteczek

$$N = - \left(\frac{\partial G}{\partial \mu} \right)_T = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}. \quad (4.62)$$

Średnią całkowitą liczbę cząsteczek oraz energię wyrazić można poprzez sumy średnich liczb obsadzeń poszczególnych stanów jednocząstkowych:

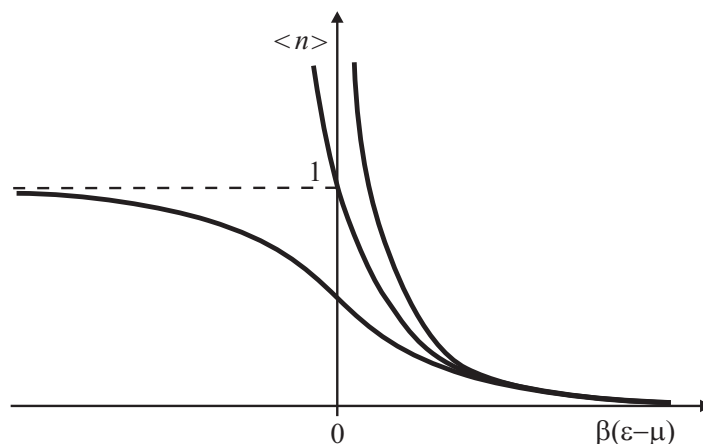
$$N = \langle \mathcal{N} \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle, \quad E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle. \quad (4.63)$$

Porównując pierwsze z tych wyrażeń z (4.58) i (4.62) otrzymujemy wartości średnich obsadzeń stanów jednocząstkowych o energii ϵ_i :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \quad (4.64)$$

dla bozonów (tzw. *statystyka Bosego-Einsteina*) oraz

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \quad (4.65)$$



Rys. 4.1. Zależność średniej liczby obsadzenia stanów jednocząsteczkowych od energii odniesionej do temperatury w przypadku statystyki Bosego-Einsteina (dąży do nieskończoności dla $\beta(\epsilon - \mu)$ dążącego do 0) i Fermiego-Diraca (dąży do 1 dla $\beta(\epsilon - \mu)$ dążącego do $-\infty$). Wartości pośrednie pomiędzy obu funkcjami przyjmuje asymptotyczna liczba obsadzenia odpowiadająca klasycznej statystyce Maxwella-Boltzmana

dla fermionów (tzw. *statystyka Fermiego-Diraca*). W granicy $\epsilon_i - \mu \gg k_B T$ (quasi-ciągłe wartości wzbudzeń energetycznych ponad wartość potencjału chemicznego) jedyinki w mianownikach wyrażeń (4.64) i (4.65) można zaniedbać w porównaniu z eksponentem i oba wyrażenia przechodzą w

$$\langle n_i \rangle = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \quad (4.66)$$

(rys. 4.1), co odpowiada rozkładowi prawdopodobieństwa obsadzeń stanów energetycznych cząsteczek klasycznych, wynikającemu z rozkładu kanonicznego (4.15) z hamiltonianem (4.52) (tzw. *statystyka Maxwella-Boltzmana*).

4.7 Gęstość stanów względem energii

W formułach (4.63) mamy do czynienia z sumowaniem po stanach. Dużo wygodniej będzie zastąpić je całkowaniem po energiach.

Stany swobodnych cząstek kwantowych są falami zcharakteryzowanymi przez *liczby falowe*

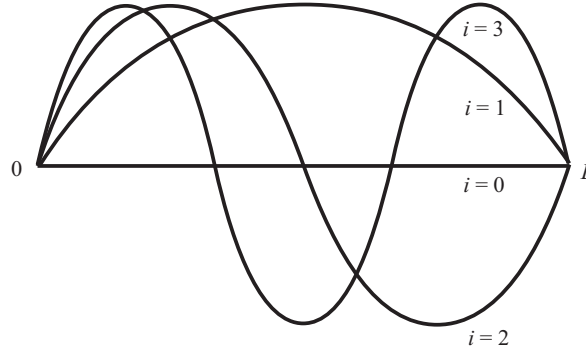
$$k = 2\pi/\lambda. \quad (4.67)$$

λ jest długością fali, a liczba falowa mówi nam ile fal zmieści się na jednostkowym odcinku długości. Kwantowanie liczb falowych wynika z warunków brzegowych, które narzucają wartości dyskretne długości fal stojących na odcinku o długości L (problem struny z węzłami na końcach, Rys. 4.2):

$$\lambda = 2L/i, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (4.68)$$

Kierunek rozchodzenia się fali określa się zastępując liczbę falową przez *wektor falowy* o trzech składowych, które w skończonej objętości $V = L^3$ przyjmują dyskretne wartości

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L}(i_x, i_y, i_z), \quad i_x, i_y, i_z = 0, 1, 2, \dots \quad (4.69)$$



Rys. 4.2. Pierwsze trzy możliwe fale stojące na odcinku o długości L ($i = 1, 2, 3$). Zaznaczono również stan spoczynku odpowiadający drganiu jednorodnemu o nieskończonej długości fali ($i = 0$)

Rolę indeksu i numerującego stany jednocząsteczkowe pełni więc w rozważanym przypadku wektor falowy leżący w dodatniej ósemce przestrzeni trójwymiarowej. Sumowanie dowolnych skwantowanych wielkości f_i po wartościach wektora falowego można przybliżyć całkowaniem:

$$\sum_i f_i \rightarrow \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}) = \frac{V}{\pi^3} \frac{\pi}{2} \int_0^\infty dk k^2 f(k). \quad (4.70)$$

W ostatniej równości przeszliśmy do współrzędnych sferycznych i wykonaliśmy całkowanie po jednej ósmiej kąta pełnego 4π zakładając izotropową zależność wielkości f od wektora falowego (jego długości $k \equiv |\mathbf{k}|$). Jeśli zależność energii ϵ od długości wektora falowego k jest wzajemnie jednoznaczna, całkę (4.70) można zastąpić całką po energii:

$$\sum_i f_i \rightarrow \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 f(k) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon), \quad (4.71)$$

gdzie wielkość $D(\epsilon)$ ma sens *gęstości stanów względem energii* i jest bezpośrednio określona przez zależność $\epsilon(k)$ oraz degenerację (wielokrotne obsadzenie stanów kwantowych o danej energii) wynikającą z dodatkowych stopni swobody.

4.8 Termodynamika promieniowania elektromagnetycznego

Zastąpienie rozkładu (4.66) przez rozkłady (4.64) lub (4.65) prowadzi do nietrywialnych zmian własności termodynamicznych. Jako pierwszy przykład rozważmy termodynamikę promieniowania elektromagnetycznego które, zgodnie ze słynnym postulatem Plancka z 1900 roku potraktujemy jak gaz nieoddziałujących cząsteczek, *fotonów* o energii

$$\epsilon = h\nu = hc/\lambda = \hbar\omega = c\hbar k = cp. \quad (4.72)$$

ν jest częstotliwością promieniowania, ω częstotliwością kątową, λ odpowiednią długością fali, c prędkością światła a h stałą Plancka (\hbar oznacza stałą Plancka podzieloną przez 2π). Fotony nie mają masy, ale można określić ich pęd p jako pochodną energii po prędkości.

Ponieważ energia fotonu jest proporcjonalna do częstotliwości, zamiast o gęstości stanów względem energii $D(\epsilon)$ równie dobrze można mówić o gęstości stanów względem częstotliwości $D(\omega)$. Z zależności (4.72) oraz faktu, że fala elektromagnetyczna może posiadać dwa kierunki polaryzacji wynika, że gęstość stanów względem częstotliwości dla fotonów

$$D(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (4.73)$$

Fotony są bozonami, ale nie obowiązują dla nich zasada zachowania ilości cząsteczek (mogą być emitowane lub absorbowane przez materię stanowiącą otoczenie będące z nimi w równowadze termodynamicznej), stąd wartość ich potencjału chemicznego jest równa zero. Formuła (4.73) pozwala wyliczyć wszystkie wielkości termodynamiczne dla gazu doskonałego fotonów, w szczególności jego energię:

$$E = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle = \int_0^\infty d\omega D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega \hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (4.74)$$

Ostatnią całkę można wyliczyć (ściśle) przez podstawienie $x = \hbar\omega/k_B T$, skąd otrzymujemy wyrażenie na gęstość energii:

$$\frac{E}{V} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 (ch)^3} T^4. \quad (4.75)$$

Jest to równanie stanu promieniowania elektromagnetycznego w równowadze termodynamicznej z otoczeniem zaproponowane po raz pierwszy przez Stefana i Boltzmann'a w roku 1879. Zauważmy zależność występującego w nim współczynnika od trzech podstawowych stałych fizycznych c , h i k_B , której nie mogli jeszcze znać wspomniani uczeni.

Gęstość energii E promieniowania elektromagnetycznego w równowadze można przedstawić jako całkę po częstotliwościach,

$$\frac{E}{V} = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T), \quad (4.76)$$

gdzie funkcja $u(\nu, T)$, mająca sens *gęstości spektralnej* promieniowania, określona jest formułą

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (4.77)$$

Jest to słynny *rozkład Plancka*, tak dobrze niedawno sprawdzony w wypadku *promieniowania tła* o temperaturze 3 K pochodzącego z wczesnych etapów historii Wszechświata. W klasycznej granicy $\hbar\omega \ll k_B T$, eksponens w mianowniku można rozwinąć w szereg otrzymując *rozkład Rayleigha-Jeansa*

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T. \quad (4.78)$$

W ultrakwantowej granicy $\hbar\omega \gg k_B T$ natomiast, można zaniedbać jedynkę w mianowniku otrzymując *rozkład Wiена*

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_B T}. \quad (4.79)$$

Rozkład Wiена posiada, jak łatwo sprawdzić przez różniczkowanie, maksimum dla częstości spełniającej związek

$$\hbar\omega = 3k_B T \quad (4.80)$$

zwany *prawem przesunięcia Wiена* i tłumaczący zmianę koloru ogrzewanych ciał z temperaturą.

Kwantować można (i, jak się okazuje, trzeba) nie tylko pole elektromagnetyczne. Kwanty pól odkształceń sprężystych ciał, cieczy i gazów nazywane są *fononami*. Kwanty pola polaryzacji, *polaronami* a pola magnetyzacji, *magnonami*. Elektronowe wzbudzenia energetyczne stanowiące związaną parę elektron-dziura (czyli brak elektronu w wyjściowym stanie) nazywane są *ekscytonami*. W przeciwieństwie do fotonów wszystkie te cząstki (czy raczej “kwazicząstki”) oddziałują ze sobą, ale są bozonami i, jeśli oddziaływanie można zaniedbać, opisuje je podobna termodynamika statystyczna.

4.9 Inne niezwykle własności termodynamiczne gazów kwantowych

Energia kinetyczna cząsteczek kwantowych o niezerowej masie m zależy od pędu kwadratowo:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.81)$$

Podobnie jak dla fotonów, równanie (4.72), pęd określa wektor falowy \mathbf{k} ,

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad (4.82)$$

który skwantowany jest zgodnie z regułą (4.69). Uwzględniając liczbę $2s + 1$ możliwych stanów spinowych (s jest wartością spinu cząsteczki), gęstość stanów względem energii dla zależności (4.81) przyjmuje postać

$$D(\epsilon) = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (4.83)$$

W przypadku bozonów w temperaturze bliskiej zera większość cząsteczek obsadza podstawowy stan o najniższej energii $\epsilon = 0$, a więc wartość potencjału chemicznego (wzrostu energii układu w wyniku dodania jednej cząsteczki) musi być bliska zeru. Aby oszacować tę wartość przyrównajmy całkowitą liczbę cząsteczek w układzie do liczby obsadzenia stanu podstawowego

$$N = \langle \mathcal{N} \rangle \approx \langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{-\mu/k_B T}. \quad (4.84)$$

W ostatniej równości przybliżyliśmy eksponens przez pierwsze dwa wyrazy rozwinięcia w szereg dla μ małego względem $k_B T$. Otrzymaliśmy niezwykle wynik. W niskich temperaturach (choć nie w samym zerze) wartość potencjału chemicznego może być ujemna, niższa od energii stanu podstawowego:

$$\mu = -k_B T / N. \quad (4.85)$$

Oznacza to, że dodanie jednej cząsteczki do układu powoduje nie tylko obsadzenie nią stanu podstawowego, ale wymusza przejście innych, dotychczas wzbudzonych cząsteczek do tego stanu. Mamy do czynienia z kondensacją (przejściem do fazy ciekłej) bez oddziaływania pomiędzy cząsteczkami! Na pamiątkę uczonych, którzy teoretycznie przewidzieli ten efekt nazywamy ją *kondensacją Bosego-Einsteina*. Związane są z nią takie zjawiska jak *nadpłynność* (brak lepkości) helu w niskich temperaturach czy *nadprzewodnictwo* (brak oporności) w układach, w których dwa elektrony (fermiony) łączą się w jeden bozon dzięki efektywnemu przyciąganiu poprzez różne kwazicząstki wspomniane w poprzednim paragrafie.

Rozkład Bosego-Einsteina (4.64) jest rozbieżny dla $\epsilon \rightarrow \mu$ (rys. 4.1), stąd aby skorzystać z formuły (4.70) przy dokładniejszym obliczeniu całkowitej liczby cząsteczek należy obsadzenie stanu podstawowego wyłączyć z obszaru całkowania:

$$\begin{aligned} N &= \langle \mathcal{N} \rangle = \langle n_0 \rangle + \int_{0_+}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle \\ &= \langle n_0 \rangle + \frac{(2s + 1)V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{0_+}^{\infty} \frac{d\epsilon \epsilon^{1/2}}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} - 1} \end{aligned} \quad (4.86)$$

(0_+ oznacza dolną granicę prawostronną w procedurze całkowania). Ponieważ w niskich temperaturach potencjał chemiczny układu bozonów jest ujemny, kładąc $\mu = 0$ w ostatniej całce w równaniu (4.86) i dzieląc przez objętość V otrzymujemy nierówność

$$\frac{N}{V} \leq \frac{\langle n_0 \rangle}{V} + \frac{(2s + 1)}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{0_+}^{\infty} \frac{d\epsilon \epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}. \quad (4.87)$$

Całka maleje z obniżaniem temperatury i w momencie gdy osiągnie wartość N/V oznacza to, że stosunek $\langle n_0 \rangle / V$ staje się wielkością makroskopową, czyli zaczyna się zjawisko kondensacji Bosego-Einsteina. Wprowadzając nową zmienną całkowania $x \equiv \epsilon / k_B T$ warunek określający temperaturę kondensacji T_c zapiszemy w postaci

$$\frac{N}{V} = \frac{(2s+1)}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_{0+}^{\infty} \frac{dx x^{1/2}}{e^x - 1}. \quad (4.88)$$

Całkę (I) można wyliczyć ściśle (wyraża się przez funkcje specjalne) i dla cząsteczek o spinie $s = 0$ (brak degeneracji spinowej) otrzymujemy wyrażenie na temperaturę kondensacji Bosego-Einsteina

$$T_c = \frac{\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{\sqrt{\pi} I N}{2 V} \right)^{2/3}. \quad (4.89)$$

Dla ciekłego helu znajdujemy $T_c = 3,1$ K. Rzeczywista temperatura przejścia do stanu nadpłynnego wynosi 2,17 K.

Spróbujmy teraz przewidzieć pewne własności termodynamiczne układów cząsteczek podlegających statystyce Fermiego-Diraca. Dla fermionów w temperaturze bliskiej zera ($\beta \rightarrow \infty$) rozkład Fermiego-Diraca (4.65) liczb obsadzeń stanów jednocząsteczkowych o energii ϵ można aproksymować przez funkcję schodkową:

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{jeśli } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{jeśli } \epsilon > \mu. \end{cases} \quad (4.90)$$

W przypadku spinu $s = 1/2$ (dwa możliwe stany spinowe) warunek określający liczbę cząsteczek przyjmuje postać

$$N = \langle \mathcal{N} \rangle = \int_0^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\mu} d\epsilon \epsilon^{1/2}. \quad (4.91)$$

Całkę można łatwo obliczyć, skąd otrzymujemy związek (równanie stanu) pomiędzy potencjałem termodynamicznym μ w $T = 0$ a gęstością cząsteczek N/V :

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (4.92)$$

Potencjał chemiczny gazu doskonałego ma sens energii kinetycznej jednej cząsteczki dodanej lub odebranej z układu. W najniższej możliwej temperaturze $T = 0$ K tą wartość energii nazywa się *energiją Fermiego*. Nie jest ona bynajmniej równa zeru. Dla gazu elektronów w metalu o gęstości

$$N/V \approx (0,2 \text{ nm})^{-3}$$

energiją Fermiego można oszacować na 10^5 K, czyli w "normalnych" temperaturach przybliżenie rozkładu Fermiego-Diraca przez funkcję zerotemperaturową (4.90) jest całkiem rozsądne.

Energia kinetyczna fermionów wzrasta z gęstością jak $(N/V)^{2/3}$, natomiast potencjalna energia oddziaływania, odwrotnie proporcjonalna do odległości pomiędzy cząsteczkami, jak $(N/V)^{1/3}$. Wynika stąd podstawowa osobliwa własność układów fermiononów. Im układ gęstszy, tym stosunek energii potencjalnej do energii kinetycznej staje się coraz mniejszy, czyli coraz bliższy jest gazowi doskonałemu! Zdegenerowana plazma jądrowo-elektronowa na supergęstym białym karle stanowi gaz fermionów daleko bardziej doskonały niż elektrony w metalu czy półprzewodniku.