PODSTAWY FIZYKI STATYSTYCZNEJ

Andrzej Pękalski

Spis treści

Rozdział 1. Termodynamika 5
1. Parametry ekstensywne i aksjomaty 5
2. Parametry intensywne 7
3. Warunki równowagi 8
4. Potencjały termodynamiczne 10

Rozdział 2. Klasyczna Fizyka Statystyczna 13
1. Wstęp 13
2. Obliczanie prawdopodobieństw 15
3. Związek termodynamiki i fizyki statystycznej 15
4. Rozkłady kanoniczne 17
5. Zastosowania rozkładu kanonicznego 25
6. Równanie stanu dla paramagnetyka 27

Rozdział 3. Kwantowa mechanika statystyczna 29
1. Macierz gęstości 29
2. Kwantowe rozkłady kanoniczne 31
3. Zastosowania kwantowych rozkładów kanonicznych 32
4. Statystyki kwantowe 33
5. Kwantowe sumy stanów 36
6. Układ fotonów w równowadze 38
7. Elektrony przewodnictwa w metalu 40
8. Równanie stanu dla 2D gazu idealnego bozonów 41

Rozdział 4. Układy oddziałujących cząstek 45
1. Fonony 45
2. Model Isinga 48
3. Twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne 50

Rozdział 5. Przejścia fazowe 53
1. Granica termodynamiczna 55
2. Przykład zastosowania fizyki statystycznej 57

W wykładzie tym korzystałem z kilku źródeł, m.in. z trudno dostępnych we Wrocławiu książek Federica Reifa Fundamentals of Statistical and Thermal Physics *i H.B. Callena* Thermodynamics.
Jestem wdzięczny studentom, którym w semestrze zimowym roku akademickiego 2001/2 wykładałem fizykę statystyczną i których uwagi po przeczytaniu pierwszych wersji tego tekstu, pozwoliły mi zmniejszyć liczbę niejasności i pomyłek.

ROZDZIAŁ 1

Termodynamika

1. Parametry ekstensywne i aksjomaty

W mechanice klasycznej i mechanice kwantowej rozpatrywane były pojedyncze punkty materialne (PM) i ich układy, jednak i te traktowane były jako zbiory indywidualnych PM. Oczywiście, gdy liczba PM jest bardzo duża i oddziałują one ze sobą, nie ma sensu tak postępować, lecz należy szukać metod opisu układu jako całości. Temu zagadnieniu poświęcona jest dziedzina fizyki zwana *mechaniką statystyczną* lub *fizyką statystyczną*. Ma ona wiele zastosowań w fizyce - w teorii ciała stałego, cieczy, gazów, jak również jest to jedna z realizacji kwantowej teorii pola.
Do zagadnień fizyki statystycznej można podchodzić na wiele sposobów. Możliwe jest podejście zwane mikroskopowym - punktem wyjścia jest opis własności mikroskopowych układu - zadajemy hamiltonian opisujący rodzaj cząstek tworzących układ i oddziaływania między nimi, a następnie korzystając z metod fizyki statystycznej wyznaczamy mierzalne wielkości makroskopowe. Na ogół nie udaje się tego zrobić ściśle i konieczne są pewne uproszczenia. Możliwe jest też i inne podejście - wyjście od wielkości makroskopowych i operowanie tylko nimi.
Jest rzeczą oczywistą, że w opisie teoretycznym nie możemy, i nawet nie jest to rozsądne, uwzględnić wszystkie siły i czynniki działające na badany układ. Należy więc wybrać te, które uważamy za istotne dla opisu zjawiska, które nas interesuje. Ten sam układ możemy opisywać przy użyciu różnych zmiennych, w zależności od tego jakie własności układu chcemy opisać. Np ciało makroskopowe możemy opisać podając jego wagę, kształt, kolor, gęstość, temperaturę itd. Do zbadania jednak jego własności magnetycznych, informacja o kolorze ciała, czy wadze, jest niepotrzebna. Do opisu wybieramy tylko te zmienne, które są istotne - np gęstość i temperaturę. Dokonujemy więc pewnego rodzaju "karykatury"układu, zamiast decydować się na realistyczny portret. Trzeba też zdawać sobie sprawę, że wraz z liczbą dodatkowych czynników wzrasta szybko stopień komplikacji opisu matematycznego. Stawia to dodatkowe ograniczenia przy konstrukcji modeli teoretycznych. Należy dążyć do tego aby liczba zewnętrznych parametrów modelu była minimalna, umożliwia to bowiem zbadanie wpływu tych parametrów na zachowanie układu.

Oprócz opisu zjawisk mechanicznych istnieje jeszcze konieczność opisu zjawisk cieplnych. Działem fizyki, który zajmuje się tymi zagadnieniami jest **termodynamika**. Można ją wprowadzić, podobnie jak mechanikę klasyczną, na kilka sposobów. Można rozpocząć od opisu makroskopowego (maszyny cieplne, cykl Carnot), gdzie punktem wyjścia są fakty doświadczalne. Można też zacząć od podania pewnych aksjomatów i na nich oprzeć całą teorię. Tak właśnie postąpimy w tym wykładzie.

Zacznijmy od rozpatrzenia pewnego układu złożonego z cząstek, które mogą posiadać masę, ładunek elektryczny i np mogą być chemicznie czynne. Na układ może działać zewnętrzne pole magnetyczne, elektryczne czy grawitacyjne. Jednak wiele z tych czynników nie będzie dla nas istotnych, przynajmniej na początku. Zasadą jest aby rozpoczynać opis jakiegoś układu od sytuacji możliwie najprostszej i po poznaniu ogólnych reguł, wprowadzać dodatkowe czynniki. Tak więc przyjmiemy, że nasz układ składa się z cząstek nie naładowanych elektrycznie, chemicznie biernych. Sam układ jest jednorodny, izotropowy, nie działają nań zewnętrzne pola, oraz jest na tyle duży aby można było pominąć efekty powierzchniowe. Jakie więc parametry pozostają ? Jednym z nich jest objętość V, innym skład chemiczny

$N_i (i = 1, 2, ..., N)$, a więc liczba cząstek danego rodzaju . Parametry te mają tę własność, że przy połączeniu dwu identycznych układów (podukładów), parametry opisujące końcowy układ będą sumą parametrów układów wyjściowych. Takie parametry nazywamy **ekstensywnymi**. Innym parametrem ekstensywnym jest *energia wewnętrzna* U, określana jako różnica między całkowitą energią układu a pewną energią porównawczą. Możemy teraz sformułować

I Postulat termodynamiki

Istnieją stany, zwane równowagowymi, dla których proste układy, takie jak określiliśmy powyżej, charakteryzowane są w sposób pełny przez podanie energii wewnętrznej U, objętości V oraz liczb molowych $N_1, N_2, ...$

Zadaniem termodynamiki równowagowej, a taką będziemy się tu zajmowali, jest opisanie stanu równowagowego w jakim znajdzie się rozpatrywany układ jeżeli zdjęte zostaną więzy wewnętrzne. Samo dochodzenie do stanu równowagi ma się odbywać w sposób kwazi-statyczny. Oznacza to, że jeżeli układ ma czas relaksacji τ, to procesy zachodzące w ciągu czasu t krótszego niż τ nie są kwazi-statyczne. Jeżeli natomiast $t \gg \tau$, wówczas można je uważać za kwazi-statyczne. Praca wykonana podczas takiego procesu jest proporcjonalna do zmiany objętości układu

$$đW = -PdV, \tag{1.1}$$

$đW$ oznacza pracę. Wprowadzamy symbol $đW$ aby podkreślić, że nie jest to różniczka zupełna i że nie istnieje funkcja W. Jeżeli nie zmieniają się liczby molowe, wówczas strumień ciepła związany jest ze wzrostem energii wewnętrznej i z wykonaną pracą, czyli

$$đQ = dU - đW = dU + PdV. \tag{1.2}$$

Proces, który odbywa się bez wymiany ciepła z otoczeniem nazywa się **adiabatycznym**.

II Postulat termodynamiki

Istnieje funkcja, zwana **entropią S**, *parametrów ekstensywnych układu, określona dla wszystkich stanów równowagowych i posiadająca następującą własność. W stanie równowagi bez więzów wartości parametrów ekstensywnych U, V, N_i maksymalizują S na zbiorze stanów równowagowych z więzami.*

Rozpatrzmy układ złożony z dwu podukładów rozdzielonych przegrodą diatermiczną (przepuszczającą ciepło). Chcemy określić jak całkowita energia U podzieli się na podukłady. Zamieńmy przegrodę diatermiczną na adiabatyczną i niech energie podukładów będą równe U_1, U_2. Każdemu takiemu podziałowi odpowiada pewna wartość entropii S. Wartości $\tilde{U}_1, \tilde{U}_2$, dla których S ma maksimum odpowiadają podziałowi, który zrealizowany będzie przy otwarciu przegrody adiabatycznej. Jeżeli więc znamy $S = S(U, V, N_i)$, to możemy wyznaczyć stan równowagi, a więc rozwiązać podstawowy problem termodynamiki równowagowej. Dlatego też równanie

$$S = S(U, V, N_i) \tag{1.3}$$

nazywane jest **podstawowym równaniem termodynamiki**. Wynikają z niego bowiem wszystkie istotne informacje dotyczące zachowania się układu.

III Postulat termodynamiki

Entropia układu złożonego z podsystemów jest funkcją addytywną entropii podukładów. Entropia jest ciągłą, różniczkowalną i monotonicznie rosnącą funkcją energii.

Jest więc także wielkością ekstensywną. Wynika stąd, że

(1) entropia jest funkcją jednorodną stopnia pierwszego parametrów ekstensywnych:

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

(2) z monotoniczności wynika, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} > 0,$$

(3) z ciągłości, różniczkowalności i monotniczności wynika, że można odwrócić zależność S od U, V, N_i, tak aby otrzymać inne równanie fundamentalne

$$U = U(S, V, N_i),$$

przy czym U jest też ciągłą, różniczkowalną i jedno-wartościową funkcją parametrów ekstensywnych. Możemy więc mówić albo o przedstawieniu problemu w reprezentacji energii albo entropii.

IV Postulat termodynamiki
Entropia dowolnego układu znika dla stanu, w którym

$$(\partial U/\partial S)_{V,N_i} = 0.$$

Oznacza to, że entropia jest równa zeru gdy temperatura układu też jest równa zeru (w skali Kelvina).

2. Parametry intensywne

Układ dochodzi do stanu równowagi poprzez zmianę parametrów ekstensywnych. Aby to opisać potrzebne będą pochodne tych wielkości. Weźmy równanie podstawowe i zróżniczkujmy je. Otrzymamy

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i} dV + \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{V,S} dN_j. \tag{1.4}$$

Ponieważ pochodne cząstkowe występujące tu będą się często pojawiały, warto jest wprowadzić specjalne oznaczenia

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i} \equiv T, \tag{1.5}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i} \equiv P, \tag{1.6}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,S} \equiv \mu_i. \tag{1.7}$$

Wielkości tak wprowadzone mają też sens fizyczny - T jest temperaturą, P - ciśnieniem, zaś μ - potencjałem chemicznym. Oprócz pierwszych pochodnych wielkości ekstensywnych, również i drugie pochodne odpowiadają wielkościom mierzalnym.

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \equiv \alpha, \tag{1.8}$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \equiv \kappa_T, \tag{1.9}$$

$$\frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_P \equiv C_P, \tag{1.10}$$

$$\frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V \equiv C_V. \tag{1.11}$$

α jest współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, κ_T - współczynnikiem ściśliwości izotermicznej, natomiast C_P oraz C_V to ciepło właściwe odpowiednio przy stałym ciśnieniu i stałej objętości. Wszędzie przyjęliśmy, że liczby molowe są stałe.

Jak widać, ponieważ $U = -U(S, V, N_i)$, więc

$$T = T(S, V, N_i), \tag{1.12}$$

$$P = P(S, V, N_i), \tag{1.13}$$

$$\mu_i = \mu_i(S, V, N_i). \tag{1.14}$$

Równania te nazywamy **równaniami stanu** i wyrażają one wielkości **intensywne** (T, P, μ_i) jako funkcje wielkości ekstensywnych. Ponieważ wielkości intensywne są pochodnymi wielkości ekstensywnych, więc też pojedyncze równanie stanu nie jest równoważne równaniu podstawowemu, a tylko układ wszystkich trzech równań stanu. Jeżeli jednak stałe są liczby molowe, wówczas kompletny opis układu dany jest przez dwa równania stanu. Jeżeli dodatkowo stałe jest ciśnienie, wystarcza jedno równanie stanu. ponieważ mamy wtedy tylko jeden swobodny parametr intensywny - temperaturę.
Wielkości intensywne są funkcjami jednorodnymi rzędu zerowego

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = T(S, V, N_i).$$

Oznacza to np. że przy połączeniu dwu takich samych podukładów temperatura całości jest równa temperaturze każdego z podukładów - nie jest więc funkcją addytywną. Przy ustalonych liczbach molowych mamy

$$dU = TdS - PdV, \quad \text{czyli} \quad đQ = TdS, \tag{1.15}$$

a więc strumień ciepła związany jest ze wzrostem entropii. Skoro stan równowagi realizowany jest przy maksimum entropii, to w reprezentacji energii odpowiada on minimum energii.

3. Warunki równowagi

Stan równowagi to albo minimum U albo maksimum S. Rozważmy zamknięty układ, a więc taki który nie wymienia ani energii ani cząstek z otoczeniem. Niech energia takiego układu będzie U', entropia S' i liczba molowa N'. Wydzielmy z tego układu mały podukład (U, S, V, N), a dopełnienie do całego układu oznaczmy przez $(\tilde{U}, \tilde{S}, \tilde{V}, \tilde{N})$. Warunki małości podukładu mają postać

$$N \ll N', \quad N \ll \tilde{N}, \tag{1.16}$$

a zamknięcia całości

$$V' = V + \tilde{V} = const$$
$$S' = S + \tilde{S} = const,$$

Tak więc

$$dV' = dV + d\tilde{V} = 0 \qquad i \qquad dS' = dS + d\tilde{S} = 0 \qquad dU' = dU + d\tilde{U}.$$

Skoro położenie równowagi to minimum energii, warunkiem równowagi jest znikanie pierwszej pochodnej. Mamy więc

$$\begin{aligned} dU + d\tilde{U} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV\right) + \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{S}}d\tilde{S} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}d\tilde{V}\right) \\ &= TdS - PdV + \tilde{T}d\tilde{S} - \tilde{p}d\tilde{V}. \end{aligned} \tag{1.17}$$

Z warunku zamknięcia $S' = S + \tilde{S} = const$ mamy

$$dS = -d\tilde{S}, \qquad dV = -d\tilde{V},$$

a więc

$$(T-\tilde{T})dS-(P-\tilde{P})dV=0. \tag{1.18}$$

Ponieważ S, V są zmiennymi niezależnymi, wynika stąd, że warunkiem koniecznym na to aby dwa podukłady wymieniające między sobą energię były w równowadze, jest równość ich temperatur i ciśnień

$$T=\tilde{T}, \quad P=\tilde{P}. \tag{1.19}$$

Aby równowaga była trwała, stan taki musi odpowiadać minimum energii, a więc

$$d^2U>0. \tag{1.20}$$

Drugą różniczkę energii naszego podukładu możemy zapisać w postaci

$$d^2U=U_{SS}(dS)^2+2U_{SV}dSdV+U_{VV}(dV)^2 \tag{1.21}$$

gdzie

$$U_{SS}=\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}=\frac{\partial T}{\partial S} \tag{1.22}$$

$$U_{SV}=U_{VS}=-\frac{\partial P}{\partial S}=\frac{\partial T}{\partial V}, \tag{1.23}$$

$$U_{VV}=-\frac{\partial P}{\partial V} \tag{1.24}$$

Badanie kiedy forma biliniowa (1.21) jest dodatnia można sobie uprościć sprowadzając ją do postaci kwadratowej (kanonicznej)

$$f(x,y)=A(dx)^2+B(dy)^2.$$

Forma taka jest nieujemna jeżeli oba współczynniki A i B są nieujemne. Postać kanoniczną formy (1.21) można osiągnąć poprzez podstawienie

$$dT=U_{SS}dS+U_{SV}dV.$$

Otrzymamy wtedy

$$\begin{aligned} d^2U &= U_{SS}^{-1}(dT)^2+(U_{VV}-\frac{U_{SV}^2}{U_{SS}})(dV)^2 \\ &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_V(dT)^2+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T(dV)^2 \equiv \\ &\qquad U_{TT}(dT)^2+U_{VV}(dV)^2. \end{aligned} \tag{1.25}$$

Ale

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{V\kappa_T}. \tag{1.26}$$

Tak więc współczynnik przy dV jest proporcjonalny do ściśliwości izotermicznej, która określa reakcję układu na przyłożone zewnętrzne pole (ciśnienie). Współczynnik przy drugiej zmiennej dT to albo U_{TT} albo U_{SS}. Weźmy to drugie i otrzymamy

$$U_{SS}=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_V}. \tag{1.27}$$

Ostatecznie więc badana forma kwadratowa ma postać

$$d^2U=\frac{C_V}{T}(dT)^2+\frac{1}{V\kappa_T}(dV)^2. \tag{1.28}$$

Warunek aby równowaga układu była trwała to dodatniość obu współczynników - przy dT i dV. Układ będzie więc stabilny jeżeli

$$C_V \geq 0, \quad \kappa_T \geq 0, \tag{1.29}$$

co można też wyrazić inaczej

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leq 0. \tag{1.30}$$

Warunki te oznaczają, ze dostarczanie ciepła do układu musi prowadzić do wzrostu temperatury układu a zwiększanie ciśnienia do zmniejszania objętości. Jeżeli nierówności zamieniają się w równości, układ przechodzi do innej fazy, gdzie spełnione są warunki stabilności.

4. Potencjały termodynamiczne

Podobnie jak w mechanice klasycznej stosowany był formalizm Lagrange'a lub Hamiltona w zależności od typu zagadnienia, tak i w termodynamice możemy korzystać z różnych funkcji, w zależności od tego jakich chcemy używać zmiennych. W mechanice klasycznej od funkcji Lagrange'a $L(q_1, .., q_n, \dot{q}_1, ..\dot{q}_n, t)$ do funkcji Hamiltona $\mathcal{H}(q_1, ..., q_n, p_1, ...p_n, t)$ przechodzimy przy pomocy transformacji Legendre'a

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(q_1, ..., q_n, p_1, ...p_n, t) &= L(q_1, .., q_n, \dot{q}_1, ..\dot{q}_n, t) - \sum_{i=1}^{n} \dot{q}_i p_i \\ p_i &= \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right), \qquad (i = 1, 2, ..n) \end{aligned} \tag{1.31}$$

Teraz punktem wyjścia jest równanie podstawowe w reprezentacji energii $U = U(S, V, N_1, ..., N_n)$, w którym będziemy chcieli zamienić mało wygodne zmienne, jak np. entropia, przez bardziej użyteczne, takie jak temperatura. Funkcje od tych nowych zmiennych jakie zastąpią energię będziemy nazywać **potencjałami termodynamicznymi**.

Wymieńmy na początek entropię na temperaturę. Otrzymany potencjał nazywamy **potencjałem**, lub **energią swobodną Helmholtza** i oznaczamy przez $F = F(T, V, N_i)$. Związek z energią (transformacja Legendre'a) ma postać

$$\begin{aligned} F = F(T, V, N_i), \qquad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \qquad -S = \frac{\partial F}{\partial T} \\ F = U - TS, \qquad dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i \end{aligned} \tag{1.32}$$

Jeżeli w $U = U(S, V, N_i)$ wymienimy V na P, otrzymamy **entalpię** $\mathcal{E}$

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \mathcal{E}(S, P, N_i), \qquad -P = \frac{\partial U}{\partial V}, \qquad V = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P}, \\ \mathcal{E} = U + PV, \qquad d\mathcal{E} = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i. \end{aligned} \tag{1.33}$$

Jeżeli w U zamienimy jednocześnie S na T i V na P, otrzymamy **energię swobodną Gibbsa** $G = G(T, P, N_i)$

$$\begin{aligned} G = G(T, P, N_i), \qquad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \qquad -S = \frac{\partial G}{\partial T} \\ -P = \frac{\partial U}{\partial V}, \qquad V = \frac{\partial G}{\partial P} \\ G = U - TS + PV, \qquad dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i. \end{aligned} \tag{1.34}$$

Ostatnim z często stosowanych, jest **wielki potencjał termodynamiczny** Ξ, powstały przez zastąpienie S na T i N na μ (dla układu jednoskładnikowego)

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu), \qquad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \qquad -S = \frac{\partial \Xi}{\partial T}$$
$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial N}, \qquad -N = \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}$$
$$\Xi = U - TS - \mu N, \qquad d\Xi = -SdT - PdV - Nd\mu. \tag{1.35}$$

Wszystkie te potencjały opisują oczywiście ten sam układ, a celem ich wprowadzenia jest ułatwienie obliczeń i prowadzenie ich w zmiennych, które są naturalne dla danego zagadnienia.

Bardzo często przykłady ilustrujące problemy fizyki statystycznej bierze się z teorii magnetyzmu. Przejście do odpowiednich zmiennych (dotąd używaliśmy zmiennych odpowiednich dla układu ciecz - gaz) jest bardzo proste. Parametrami termodynamicznymi będą teraz magnetyzacja M, zewnętrzne pole magnetyczne H i temperatura T, zamiast odpowiednio V, P, T. Wszystkie dotychczasowe równania pozostają słuszne jeżeli dokonamy formalnej zamiany

$$V \to -M, \qquad P \to H. \tag{1.36}$$

Znak minus związany jest tym, że przy przyłożeniu zewnętrznego pola (P lub H) układy zachowują się odmiennie - objętość maleje, natomiast magnetyzacja rośnie. Dlatego też funkcja opisująca reakcję układu magnetycznego na przyłożone zewnętrzne pole, nosząca nazwę **podatności magnetycznej**

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \tag{1.37}$$

jest nieujemna. Potencjały termodynamiczne dla układu magnetycznego mają postać

$$dU = TdS + HdM, \qquad d\mathcal{E} = TdS - MdH,$$
$$dF = -SdT + HdM, \qquad dG = -SdT - MdH. \tag{1.38}$$

Mamy też dla wielkości intensywnych wyrażonych przez potencjały termodynamiczne

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_M = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}\right)_H, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M$$
$$H = \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T, \quad M = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T \tag{1.39}$$

Warunek równowagi układu (minimum U) można wyrazić jako minimum $F, \mathcal{E}$ lub G. Również wielkości mierzalne można wyrazić jako drugie pochodne potencjałów termodynamicznych

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \qquad (\kappa_T)^{-1} = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T$$
$$C_H = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_H, \qquad \chi_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T. \tag{1.40}$$

ROZDZIAŁ 2

Klasyczna Fizyka Statystyczna

1. Wstęp

Rozważmy układ złożony z wielu obiektów, np cząstek, i spróbujmy opisać jego zachowanie. Jeżeli wyłączymy z rozważań zagadnienia związane z przepływem ciepła, to problem jest deterministyczny i znajomość równań ruchu oraz warunków początkowych daje szukane rozwiązanie. Jednak nawet w tak prostym zagadnieniu jak rzut parą kostek do gry, właściwie niemożliwe jest przewidzenie wyniku. Aby więc mieć pomost między fizyką mikroskopową (prawa ruchu) a makroskopową (wynik rzutu), wprowadzamy fizykę statystyczną, a samo zagadnienie traktujemy w sposób probabilistyczny. Wykonujemy serię rzutów i pytamy jakie jest prawdopodobieństwo otrzymania ustalonego wyniku. Wyliczenie tego prawdopodobieństwa będzie naszym celem.

Podobnie jak mechanikę klasyczną możemy wyprowadzić korzystając np. albo z równań Newtona albo z zasady wariacyjnej, tak i fizykę statystyczną możemy wprowadzić na kilka sposobów. Tutaj przyjmiemy, że wszystkie prawdopodobieństwa dopuszczalne, a więc zgodne z więzami, są tak samo prawdopodobne. Jest to tzw. postulat **równych apriorycznych prawdopodobieństw**. Dla rozpatrywanego przykładu z kostką do gry, oznacza to że zanim wykonamy rzut, prawdopodobieństwa pojawienia się strony z cyfrą 1,2,...6 są równe. Podobnie jak w przypadku innych postulatów fizyki, słuszność tego postulatu sprawdza się poprzez zgodność wyprowadzonych z nich wniosków z rzeczywistością.

Aby pokazać jak należy obliczać prawdopodobieństwa, zacznijmy od definicji stanu układu. W mechanice kwantowej jest on zadany poprzez podanie funkcji falowej układu $\psi(x_1, ..x_f)$, gdzie f jest liczbą stopni swobody układu.

Przykład 1

Niech nasz układ składa się z jednej, nieruchomej cząstki o spinie $S = \frac{1}{2}$. W mechanice kwantowej stan takiej cząstki określony jest przez podanie rzutu m spinu na wybraną oś (zwykle jest to oś OZ). Tak więc liczba kwantowa m przybiera dwie wartości $\pm\frac{1}{2}$ i określa ona stan układu.

Przykład 2

Rozważmy jedno-wymiarowy (1D) oscylator harmoniczny wzdłuż osi OX. Stan kwantowy określany jest przez podanie wartości energii

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

gdzie ω to klasyczna częstość oscylacji. Liczby kwantowe określające stan układu przyjmują wartości $n = 1, 2, ..$ Dla N oscylatorów mamy N liczb kwantowych $n_1, ..., n_N$.

W mechanice klasycznej stan układu opiszemy posługując się pojęciem przestrzeni fazowej zbudowanej na zmiennych (q, p). Punkt w przestrzeni fazowej określa nam stan układu. Przestrzeń tę możemy podzielić na komórki o objętości $\delta h = \delta p \delta q$ i używać tych komórek do określenia stanu układu. Im δh jest mniejsze, tym dokładniejszy jest opis. Tę samą procedurę możemy stosować też w mechanice kwantowej, tu jednak zasada Heisenberga ogranicza z dołu wartość $\delta h\,(\delta p \delta q \geq \hbar)$. Stan układu zadany poprzez podanie wartości parametrów mikroskopowych nazywamy **mikrostanem** lub **stanem**

mikroskopowym. Aby więc określić mikrostan, wystarczy ponumerować możliwe stany kwantowe (lub komórki przestrzeni fazowej) wskaźnikiem r.

Oprócz parametrów charakteryzujących mikrostan układu (np. energia) mogą występować też parametry **makroskopowe**, takie jak ciśnienie czy moment magnetyczny charakteryzujące stan układu jako całości . Interesuje nas jakie jest prawdopodobieństwo tego, że układ nasz będzie miał pewną wartość parametru makroskopowego, jeżeli wiadomo, że na układ ten nałożone są pewne więzy. Aby znaleźć to prawdopodobieństwo rozpatrujemy dużą liczbę dokładnych kopii naszego układu, przy czym każda z nich poddana jest takim samym więzom. Taki zespół układów nazywa się **zespołem Gibbsa** lub **zespołem statystycznym**. Na każdej z kopii przeprowadzamy takie samo doświadczenie. Liczba przypadków kiedy badany parametr przybierze pewną wartość w stosunku do całkowitej liczby prób, określa prawdopodobieństwo wystąpienia tej wartości. Celem naszym będzie znalezienie wzoru na to prawdopodobieństwo, wychodząc z podstawowych postulatów.

Przykład 3

Rozważmy układ trzech cząstek, zlokalizowanych przestrzennie, o spinie $S = \frac{1}{2}$ każda. Momenty magnetyczne cząstek są równe $\pm\mu_B$,(μ_B to magneton Bohra). Na układ działa zewnętrzne pole magnetyczne H, skierowane wzdłuż osi OZ. Stan każdej cząstki (mikrostan) dany jest przez magnetyczną liczbę kwantową $m_i = \pm\frac{1}{2}, (i = 1, 2, 3)$. Stan całego układu (makrostan) dany jest przez zespół trzech liczb kwantowych m_1, m_2, m_3. Energia cząstki, zgodnie z regułą Lenza, jest równa $e_i = \mu_B H$ jeżeli $m_i = -\frac{1}{2}$ i $e_i = -\mu_B H$ jeżeli $m_i = \frac{1}{2}$. Oznaczmy energię całego układu trzech spinów przez E, zaś wypadkowy moment magnetyczny (magnetyzację) przez M. Dla całego układu mamy więc

indeks stanu	m_1	m_2	m_3	M	E
1	+	+	+	$3\mu_B$	$-3H\mu_B$
2	+	+	-	μ_B	-μ_BH
3	+	-	+	μ_B	-μ_BH
4	-	+	+	μ_B	-μ_BH
5	+	-	-	$-\mu_B$	μ_BH
6	-	+	-	$-\mu_B$	μ_BH
7	-	-	+	$-\mu_B$	μ_BH
8	-	-	-	$-3\mu_B$	$3\mu_B$H

Jeżeli wiemy, że na nasz układ nałożone są pewne więzy, oznacza to, że nie może się on znajdować w dowolnym stanie, lecz tylko w takim, który jest z nimi zgodny. Zespół statystyczny zawiera tylko stany zgodne z więzami. Jeżeli więzy nałożone na spiny w Przykładzie 3 to warunek aby całkowita energia układu była równa $-\mu_B H$, to dopuszczalnymi stanami są mikrostany 2,3,4. Możemy powiedzieć, że jednemu makrostanowi o energii $-\mu_B H$ odpowiadają trzy mikrostany $(++-), (+-+), (-++)$.

Rozpatrzmy teraz układ izolowany, a więc taki który nie wymienia ani cząstek ani energii z otoczeniem. Niech też prawdopodobieństwo znalezienia układu w jakimś stanie nie zależy od czasu, co będzie oznaczało, że układ znajduje się w stanie równowagi. Podstawowy postulat mechaniki statystycznej możemy sformułować teraz następująco: *Dla układu izolowanego i znajdującego się w stanie równowagi prawdopodobieństwo znalezienia go w którymkolwiek ze stanów dopuszczalnych jest takie samo.*

Wracając do Przykładu 3, oznacza to, że jeżeli energia układu ma być równa $-\mu_B H$, wówczas $prawd(++-) = prawd(+-+) = prawd(-++)$.

2. Obliczanie prawdopodobieństw

Rozpatrzmy makroskopowy układ izolowany w równowadze, którego energia jest stała i zawarta jest w przedziale $(E, E+\delta E)$. Przyjmujemy, że każdemu makrostanowi odpowiada duża liczba mikrostanów. Założenie to prowadzi do tego, że obliczane wartości średnie mają małą wariancję.
Oznaczmy przez $\Omega(E)$ liczbę wszystkich mikrostanów odpowiadających tej energii. W Przykładzie 3 energii $-\mu_B H$ odpowiadały trzy mikrostany. Niech nasz układ zależy od pewnego parametru y, który może przybierać wartości z pewnego przedziału. Wartości te mogą być dyskretne lub ciągłe. Dla prostoty rozpatrywać będziemy dyskretny zbiór wartości. Liczbę mikrostanów takich, że energia znajduje się w zadanym przedziale, a więc układ jest w stanie zgodnym z więzami i parametr przyjmuje wartość y_k, oznaczmy przez $\Omega(E, y_k)$. W Przykładzie 3 może to być np. warunek aby trzeci spin miał wartość $+1$. Takich stanów jest, dla ustalonej energii, dwa, a więc $\Omega(-\mu_B H, -1) = 2$. Wszystkie stany $\Omega(E, y_k)$ są równoprawdopodobne (z podstawowego postulatu) , a więc prawdopodobieństwo tego, że parametr y ma wartość y_k jest równe

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E, y_k)}{\Omega(E)}. \tag{2.1}$$

Średnią wartość parametru y otrzymamy wysumowując po całym zespole

$$< y >= \frac{\sum y_k \Omega(E, y_k)}{\Omega(E)} = \sum_k P(y_k) y_k. \tag{2.2}$$

Sumuje się po wszystkich możliwych wartościach y_k.

Wracając do Przykładu 3, jeżeli wiadomo, że energia całkowita jest równa $-\mu_B H$, to wiemy, że $prawd(++-) = prawd(+-+) = prawd(--+)$. Jakie jest prawdopodobieństwo P_+ tego, że trzeci spin będzie miał wartość "+"? Oczywiście jest ono równe $2/3$, bo dwa razy mamy "+".

Możemy także wyznaczyć średni moment magnetyczny w kierunku osi OZ tego spinu

$$< \mu_B > \equiv < y >= \mu_B \sum_{k=\pm} P_k(y_k) y_k = \frac{2}{3}\mu_B - \frac{1}{3}\mu_B = \frac{1}{3}\mu_B.$$

Oczywiście rachunki są takie proste tylko w tak nieskomplikowanych przykładach.

3. Związek termodynamiki i fizyki statystycznej

Wyprowadzimy teraz jeden z podstawowych wzorów. Łączy on fizykę makroskopową (termodynamikę) z fizyką mikroskopową (mechaniką statystyczną).
Rozpatrzmy dwa podukłady - A i A', które mogą za sobą wymieniać energię w postaci ciepła. Cały układ

$$\hat{A} = A + A'$$

jest izolowany. Liczbę stanów układu A o energii $(E, E+\delta E)$ oznaczmy przez $\Omega(E)$. Dla układu A' będzie to odpowiednio energia $(E', E'+\delta E')$ oraz $\Omega'(E')$. Przyjmujemy, że oddziaływanie między podukładami jest na tyle słabe, że energie możemy traktować jako addytywne

$$\hat{E} = E + E' = const. \tag{2.3}$$

Można pokazać, że liczba stanów jest proporcjonalna do energii w potędze równej liczbie stopni swobody układu f

$$\Omega(E) \sim E^f.$$

Zilustrujemy to na przykładzie. Rozpatrzmy układ N zlokalizowanych elektronów znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym. Istnieje jeden stan o najniższej energii (stan podstawowy), w którym spiny wszystkich elektronów skierowane są zgodnie z polem. Pierwszy stan wzbudzony otrzymamy jeżeli

spin jednego z elektronów ustawi się przeciwnie do pola. Ponieważ może to być każdy z N elektronów, stanów takich mamy N. Kolejny stan wzbudzony to dwa elektrony o spinach przeciwnych do pola. Takich stanów mamy $N(N-1)/2$. Podobnie dla wyższych stanów wzbudzonych. Tak więc im wyższa energia, tym więcej jest odpowiednich mikrostanów. Jeżeli teraz dopuścimy, że nasze cząstki są to nie elektrony o spinie 1/2, ale cząstki o wyższym spinie, a więc że mogą mieć więcej niż dwa rzuty na oś OZ, np. 4. to drugi stan wzbudzony może być zrealizowany na więcej sposobów. Może być bowiem tak, że albo jeden spin tworzy kąt π, albo dwa tworzą kąt $\pi/2$. Widać więc, że liczba stanów rośnie wraz z liczbą stopni swobody.

Niech $\hat{\Omega}(E)$ będzie liczbą stanów całego układu w sytuacji gdy podukład A ma energię z przedziału $(E, E+\delta E)$. Ze względu na stałość całkowitej energii, ustalenie E ustala również E'. Tak więc cały układ zależy od jednego parametru (zmiennej) E.

Poszukajmy teraz prawdopodobieństwa $P(E)$ tego, że cały układ znajdzie się w jednym (jakimkolwiek) ze stanów, dla którego podukład A ma energię $(E, E+\delta E)$. Prawdopodobieństwo to będzie równe

$$P(E) = \frac{\hat{\Omega}(\hat{E})}{\sum \hat{\Omega}}$$

$\sum \hat{\Omega}$ to liczba wszystkich stanów, jakie są dopuszczalne przez więzy, dla całego układu. Mamy więc

$$P(E) = C\hat{\Omega}(\hat{E}), \tag{2.4}$$

przy czym C nie zależy od E. Liczba stanów $\hat{\Omega}(E)$, w jakich może znaleźć się cały układ gdy A ma energię $(E, E+\delta E)$ jest proporcjonalna do iloczynu liczby stanów w układzie A i A'

$$\hat{\Omega}(E) = \Omega(E)\Omega'(E') \;=\; \Omega(E)\Omega'(\hat{E}-E),$$

a więc

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(\hat{E}-E). \tag{2.5}$$

Ponieważ $\Omega(E) \sim E^f$, jest więc bardzo szybko rosnącą funkcją E, natomiast $\Omega'(\hat{E}-E)$ jest bardzo szybko malejącą funkcją E, bo $\Omega'(E')$ jest rosnącą funkcją E'. Iloczyn funkcji szybko rosnącej i szybko malejącej ma bardzo ostre maksimum dla pewnej wartości, którą oznaczmy przez $\tilde{E}$. Aby wyznaczyć tę wartość rozpatrzmy $\ln P$ zamiast P, ponieważ funkcja ln jest wolniej zmienną. Należy znaleźć maksimum P, tzn

$$\frac{\partial P}{\partial E} = 0.$$

Ale na podstawie (2.5)

$$\begin{aligned}\ln P(E) &= \ln C + \ln\Omega(E) + \ln\Omega'(\hat{E}-E) = \\ &= \ln C + \ln\Omega(E) + \ln\Omega'(E').\end{aligned}$$

A więc

$$\frac{\partial \ln\Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln\Omega'(E')}{\partial E'} = 0, \tag{2.6}$$

bo

$$\frac{\partial\Omega'(E')}{\partial E'} = -\frac{\partial\Omega'(E)}{\partial E'}\frac{\partial E'}{\partial E}.$$

Oznaczmy teraz

$$\frac{\partial \ln\Omega(E)}{\partial E} \equiv \beta(E). \tag{2.7}$$

Możemy teraz warunek na ekstremum $\ln P$ zapisać w postaci

$$\beta(E) = \beta'(E'). \tag{2.8}$$

E i E' oznaczają te wartości energii w układach A i A', dla których $lnP(E)$ ma maksimum. Parametr β ma wymiar odwrotności energii. Wprowadźmy parametr T

$$(k_B T)^{-1} \equiv \beta. \tag{2.9}$$

Parametr T nazywamy temperaturą, zaś k_B to stała Boltzmanna, o wymiarze energii na stopień ($k_B = 1.38054 \times 10^{-16} erg/st$). Aby otrzymać zgodność z wprowadzoną uprzednio „termodynamiczną" temperaturą powiążmy liczbę stanów (wielkość mikroskopową) z entropią (wielkość makroskopowa) poprzez równanie

$$S = k_B \ln \Omega. \tag{2.10}$$

Tak określona entropia spełnia wszystkie żądania jakie stawialiśmy jej poprzednio: jest addytywna, osiąga maksimum w stanie równowagi, gdyż odpowiada temu maksimum $\Omega(E)$. W tym stanie równowagi odnajdujemy wyprowadzony poprzednio warunek równości temperatur układu i dopełnienia ($T = T'$). Związek entropii z temperaturą dany jest przez

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \tag{2.11}$$

Obecne E to to samo co poprzednio U - energia układu.
Jak widać z (2.10) entropia wzrasta jeżeli temu samemu makrostanowi odpowiada więcej mikrostanów - rośnie wtedy $\Omega(E)$. Zgodne to jest z potocznym rozumieniem entropii jako miary nieporządku.

4. Rozkłady kanoniczne

Wiemy już, że aby wyliczyć wartość średnią pewnego parametru y, należy znać rozkład prawdopodobieństwa $P(y_k)$. Celem naszym będzie teraz wyprowadzenie wzorów na $P(y)$ w typowych sytuacjach fizycznych.

Nim jednak przejdziemy do konkretnych sytuacji, zastanówmy się przez chwilę jakie wielkości otrzymuje się jako wyniki doświadczeń. Ponieważ każde doświadczenie trwa pewien czas, niewątpliwie uzyskane wyniki są wielkościami średnimi. Nie są to jednakże średnie po zespołach statystycznych, lecz średnie po czasie. Problemem czy te dwie średnie to to samo, zajmuje się teoria ergodyczna. Nie wnikając tu w żadne szczegóły, możemy stwierdzić, że tzw **hipoteza ergodyczna** mówi, iż dla układów których gęstość stanów zależy tylko od energii, możemy zastąpić średniowanie po czasie średniowaniem po zespole statystycznym, a więc średnie otrzymane metodami fizyki statystycznej możemy porównywać z wartościami doświadczalnymi.

4.1. Rozkład mikrokanoniczny. Znajdziemy teraz wzory na prawdopodobieństwa w różnych układach fizycznych. Zacznijmy od układu izolowanego, który nie wymienia ani energii ani cząstek z otoczeniem. Niech ma on objętość V, liczbę cząstek N, oraz energię z przedziału $(E, E+\delta E)$. Opierając się o przyjęty postulat równych apriorycznych prawdopodobieństw, możemy napisać, że prawdopodobieństwo $P(E_r)$, znalezienia układu w stanie o energii E_r jest równe

$$P(E_r) = \begin{cases} C & : \quad E < E_r < E + \delta E \\ 0 & : \quad \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases}$$

Stałą C wyznaczamy z warunku normalizacyjnego

$$\sum_r P(E_r) = 1.$$

Zespół statystyczny reprezentujący układ izolowany o zadanej energii nosi nazwę **zespołu mikrokanonicznego**. Posługiwanie się tym zespołem jest uciążliwe i nie będziemy tu z niego korzystali.

4.2. Rozkład kanoniczny. Rozważmy teraz podukład A tworzący całość $\hat{A}$ wraz z drugim podukładem A', z którym słabo oddziałuje, wymieniając ciepło (ale nie cząstki). Przyjmujemy, że A' jest dużo większy (ma więcej stopni swobody) niż A, $A \ll A'$ i podobnie $E_r \ll E'$, gdzie E_r to energia jednego z mikrostanów układu A. Układ A' nazywamy **termostatem**. Interesuje nas znalezienie prawdopodobieństwa P_r tego, że układ A znajdzie się w jednym, konkretnym mikrostanie r o energii E_r. Energia całego układu jest zachowana

$$E_r + E' = \hat{E} = const.$$

Jeżeli więc A znajduje się w mikrostanie r, wówczas liczba stanów dopuszczalnych dla układu $\hat{A}$ będzie proporcjonalna do liczby mikrostanów dopuszczalnych dla A', gdy ma on energię $E' = \hat{E} - E_r$.
A więc

$$P_r = C'\Omega'(\hat{E} - E_r). \tag{2.12}$$

Stałą C' wyznaczamy z warunku normalizacji prawdopodobieństwa. Wykorzystajmy teraz to, że $A \ll A'$ i $E_r \ll E'$ i rozłóżmy $\ln P_r$ w szereg wokół wartości $E' = \hat{E}$, co zaznaczymy indeksem 0 przy nawiasie

$$\ln \Omega'(\hat{E} - E_r) = \ln \Omega'(\hat{E}) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'}\right)_0 E_r + ... \tag{2.13}$$

Rozkładamy $\ln P$, a nie samo P, ponieważ funkcja ln jest dużo wolniej zmienna niż jej argument, a to oznacza, że szereg dla $\ln P$ jest dużo szybciej zbieżny niż szereg dla P. To z kolei umożliwia rozpatrzenie mniejszej liczby członów rozwinięcia przy zadanej dokładności.

Ponieważ jednak E_r są wielkościami dużo mniejszymi niż E', więc wyższe potęgi możemy zaniedbać. Wiemy też, że

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right)_0 = \beta = (k_B T)^{-1},$$

i wielkość ta nie zależy od E_r. Jest więc to temperatura termostatu. Oznacza to, że wymiana ciepła z podukładem A nie zmienia temperatury termostatu A', ponieważ jest on o tyle większy od A. Mamy więc po ograniczeniu się do wyrazów liniowych w (2.13)

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(\hat{E} - E_r) &= \ln \Omega'(E') - \beta E_r \\ \Omega'(\hat{E} - E_r) &= \Omega'(E') \exp(-\beta E_r). \end{aligned} \tag{2.14}$$

Ponieważ ani C' ani $\Omega'(\hat{E})$ nie zależą od E_r, możemy napisać

$$P_r = C \exp(-\beta E_r). \tag{2.15}$$

Z warunku normalizacji wyznaczamy C, otrzymując

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)}. \tag{2.16}$$

Wzór ten dający prawdopodobieństwo znalezienia podukładu A, będącego w kontakcie cieplnym z termostatem, w stanie o energii E_r, określa **rozkład kanoniczny** lub **rozkład Gibbsa**. Znajomość prawdopodobieństwa P_r pozwala wyliczyć wartości średnie. Czynnik $exp(-\beta E_r)$ nosi nazwę **czynnika Boltzmanna**. Rozkład kanoniczny jest jednym z najczęściej stosowanych i jego przydatność praktyczna jest bardzo duża. Ponieważ podukład A wymienia ciepło z termostatem, możemy powiedzieć, że rozkład kanoniczny stosuje się do układów, które nie mają ustalonej energii, mają natomiast ustaloną liczbę cząstek.

Wartość średnią wielkości y w rozkładzie kanonicznym otrzymujemy ze wzoru

$$< y >= \frac{\sum y_r e^{-\beta E_r}}{\sum e^{-\beta E_r}}. \tag{2.17}$$

Jeżeli energia układu przyjmuje wartości ciągłe i zadana jest przez funkcję Hamiltona $\mathcal{H}(p,q)$, wówczas wartość średnią wielkości y wyznaczamy ze wzoru

$$< y >= C \int y e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} d\Gamma$$

$$\equiv C \int y \varrho(p,q) d\Gamma \tag{2.18}$$

gdzie element przestrzeni fazowej $d\Gamma$, dla układu N cząstek w przestrzeni trój-wymiarowej, jest równy

$$d\Gamma = h^{-3N}(2\pi)^{-3N} dp_1 dp_2, ..., dp_N dq_1 dq_2, ..., dq_N. \tag{2.19}$$

h^{3N} jest objętością elementarnej komórki przestrzeni fazowej. $\varrho(p,q)d\Gamma$ jest gęstością prawdopodobieństwa (gęstością stanów) tego, że układ będzie miał położenia i pędy w zadanych przedziałach $(\vec{p}, \vec{p}+d\vec{p}, \vec{r}, \vec{r}d\vec{r})$. Samo ϱ dane jest przez $\varrho(q,p) = \exp(-\beta\mathcal{H}(q,p))$.

Przykład 4

Rozpatrzmy układ molekuł gazu idealnego (cząstki nie oddziałują ze sobą) w temperaturze T i w objętości V. Ponieważ zagadnienie jest klasyczne, możemy cząstki ponumerować i wybrać spośród nich jedną. Będziemy ją traktować jako podukład A, natomiast pozostałe cząstki będą tworzyły termostat. Nie ma pól zewnętrznych, a więc całkowita energia każdej z molekuł to jej energia kinetyczna

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}.$$

Chcemy znaleźć prawdopodobieństwo tego, że wybrana molekuła ma współrzędne z przedziału $(\vec{r}, \vec{r}+d\vec{r})$ i pędy z przedziału $(\vec{p}, \vec{p}+d\vec{p})$. Oznaczmy to prawdopodobieństwo przez $P(\vec{p},\vec{r})d\vec{p}\,d\vec{r}$. Liczba komórek przestrzeni fazowej odpowiadających temu zakresowi jest równa $(d\vec{p}\,d\vec{r}/h^3)$. Zgodnie z rozkładem kanonicznym, prawdopodobieństwo znalezienia molekuły w jednej komórce jest proporcjonalne do $\exp(-\beta E)$. Mamy więc

$$P(\vec{p},\vec{r})d^3p\,d^3r = C\frac{d^3p\,d^3r}{h^3}e^{-\beta p^2/2m}.$$

Jak widać, P nie zależy od $\vec{r}$. Możemy wycałkować w ostatnim wzorze po $\vec{r}$ i wyliczyć prawdopodobieństwo $P(\vec{p})d^3p$ tego, że molekuła będzie miała pęd w granicach $(\vec{p}, \vec{p}+d\vec{p})$, bez względu na wartość wektora $\vec{r}$

$$P(\vec{p})d^3p = \int_r P(\vec{p},\vec{r})d^3p d^3r = Ce^{-\beta p^2/2m}d^3p. \tag{2.20}$$

Jeżeli teraz przejść od pędów do prędkości, to prawdopodobieństwo tego, że molekuła będzie miała prędkość z przedziału $(\vec{v}, \vec{v}+d\vec{v})$, będzie

$$P(\vec{v})d^3v = Ce^{-\beta m v^2/2}d^3v. \tag{2.21}$$

Rozkład ten nosi nazwę **rozkładu Maxwella dla prędkości molekuł**.

Przykład 5

Rozważmy teraz kryształ złożony z N jonów o spinie $S = 1/2$ i wewnętrznym momencie magnetycznym μ równym magnetonowi Bohra. Jony są zlokalizowane w węzłach sieci tworzącej kryształ i działa na nie zewnętrzne pole magnetyczne H. Jony oddziałują tak słabo ze sobą, że w pierwszym przybliżeniu możemy to oddziaływanie zaniedbać. Taka sytuacja odpowiada układowi paramagnetycznemu. Celem naszym jest wyznaczenie średniego momentu magnetycznego $< \sigma >$ jonu w zadanej temperaturze $(\sigma_i = \pm\mu)$. Podobnie jak robiliśmy poprzednio, wybierzmy jeden jon i potraktujmy go jako podukład, natomiast pozostałe jony będą tworzyły termostat.

Każdy jon może znajdować się w jednym z dwu stanów: (+) gdy rzut spinu jest zgodny z polem H

(energia jonu to $\epsilon_+ = -\mu H$) albo $(-)$ gdy spin skierowany jest przeciwnie do pola ($\epsilon_- = \mu H$). Prawdopodobieństwa znalezienia jonu w stanie $(+)$ i w stanie $(-)$ to

$$P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu H}, \qquad P_- = Ce^{-\beta\mu H}. \tag{2.22}$$

W wykładniku występuje wielkość

$$y = \beta\mu H = \frac{\mu H}{k_B T}, \tag{2.23}$$

a więc stosunek dwu energii - magnetycznej, związanej z polem magnetycznym H, oraz cieplnej, związanej z temperaturą T. Policzmy teraz średnią wartość spinu w węźle

$$< \sigma >= \frac{\sum \sigma_i P(\sigma_i)}{\sum P(\sigma_i)} = \frac{\mu P_+ - \mu P_-}{P_+ + P_-} =$$
$$\mu \frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} = \mu\, th(\beta\mu H). \tag{2.24}$$

Otrzymany wzór daje zależność średniej wartości spinu w węźle od zewnętrznego pola H i temperatury T. Jest to równanie stanu dla paramagnetyka, wiążące $< \sigma >, H, T$. Pozostałe zmienne są stałe. Jak widać, dla paramagnetyków średnia wartość spinu (dokładniej, jego rzutu na wybraną oś) ma wartość zero, jeżeli wyłączone jest zewnętrzne pole magnetyczne. Wprowadźmy teraz wielkość makroskopową - wypadkową magnetyzację całego układu

$$M = N < \sigma >$$

i rozważmy dwa obszary - wysokich i niskich temperatur, przy ustalonej wartości zewnętrznego pola.
1.*Wysokie temperatury.*
Mamy wtedy $k_B T \gg \mu H$ i z (2.23) $y \ll 1$. Oznacza to, że

$$e^y \cong 1 + y, \quad e^{-y} \cong 1 - y, \quad \Rightarrow \quad th\, y \cong y \ll 1.$$

Stąd zaś dostajemy oszacowanie na średnią wartość spinu

$$< \sigma >\approx y \approx 0, \tag{2.25}$$

co oznacza, że średnio w układzie tyle samo spinów ma rzut zgodny co przeciwny do pola.
W analogii do (1.37) określmy teraz podatność magnetyczną jako współczynnik w związku magnetyzacji i zewnętrznego pola

$$M = \left(\frac{N\mu^2}{k_B T}\right) H = \chi H,$$

skąd

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k_B T} \sim \frac{C}{T}. \tag{2.26}$$

Otrzymaliśmy w ten sposób **prawo Curie**, które opisuje reakcję układu paramagnetycznego na przyłożone zewnętrzne pole. Jak widać, jest ono słuszne w granicy wysokich temperatur.
2.*Niskie temperatury.*
Teraz $k_B T \ll \mu_B H \Rightarrow y \gg 1$.

$$e^y \gg e^{-y} \Rightarrow th\, y \approx 1.$$

Dla średniej wartości spinu dostajemy

$$< \sigma >= th\,(\beta\mu H) \approx \mu. \tag{2.27}$$

Oznacza to, że w niskich temperaturach znacznie więcej jest spinów skierowanych zgodnie z polem. Możemy więc stwierdzić,że podwyższenie temperatury prowadzi do zwiększenia chaosu w układzie. Dla niskich temperatur układ jest znacznie lepiej "uporządkowany". Jest to przejaw pewnego ogólnego prawidła, które omówimy dokładniej poźniej.

4.3. Suma stanów w rozkładzie kanonicznym. Rozpatrując rozkład kanoniczny celowym jest wprowadzenie pewnej nowej wielkości, która będzie grała dalej podstawową rolę. Jest to **suma stanów** nazywana także **sumą statystyczną** albo **funkcją rozkładu**. Zdefiniowana jest ona jako

$$Z \equiv Z_N(V,T) \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}. \tag{2.28}$$

Przy pomocy sumy stanów możemy zapisać prawdopodobieństwo w rozkładzie kanonicznym jako

$$P_r = Z^{-1} e^{-\beta E_r}. \tag{2.29}$$

Wartość średnią energii możemy teraz zapisać jako

$$< E > = \frac{\sum E_r e^{-\beta E_r}}{\sum e^{-\beta E_r}} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial lnZ}{\partial \beta}. \tag{2.30}$$

Można też prosto policzyć średnie odchylenie standardowe

$$< (\Delta E)^2 > = < (E - < E >)^2 > = < E^2 > - < E >^2 .$$

$$< E^2 > = Z^{-1} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = -\frac{\partial < E >}{\partial \beta} + < E >^2 .$$

Mamy więc

$$< (\Delta E)^2 > = -\frac{\partial < E >}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 lnZ}{\partial \beta^2}. \tag{2.31}$$

Rozważmy teraz układ w którym energia zależy od temperatury oraz od zewnętrznego parametru x. Średnia zmiana energii pod wpływem zmiany x to praca wykonana przez układ đW

$$đW = - < \Delta_x E_r > = - < \frac{\partial E_r}{\partial x} dx > = Z^{-1} \sum_r \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} dx\right) e^{-\beta E_r}.$$

Ponieważ β nie zależy od x, więc

$$-\frac{\partial E_r}{\partial x} e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta E_r}$$

a stąd

$$đW = Z^{-1}\beta^{-1}\frac{\partial Z}{\partial x} dx = \beta^{-1}\frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx. \tag{2.32}$$

Obliczmy teraz różniczkę $\ln Z$

$$d\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx = - < E > d\beta + \beta đW, \tag{2.33}$$

gdzie wykorzystaliśmy (2.30). Mamy

$$d(< E > \beta) = \beta d < E > + < E > d\beta$$

. Poprzednie równanie możemy zapisać w postaci (1.15)

$$d\ln Z = \beta đW + \beta d < E > -d(< E > \beta)$$

$$d(\ln Z + \beta < E >) = \beta(đW + d < E >) = \beta đQ \tag{2.34}$$

$đQ$ to ciepło pochłonięte (lub oddane) przez układ. Z termodynamiki znamy związek

$$dS = \frac{đQ}{T}. \tag{2.35}$$

Tak więc,

$$d(\ln Z + \beta < E >) = \beta đQ = \beta T dS = k_B^{-1} dS = d(k_B^{-1} S),$$

$$\ln Z + \beta < E >= k_B^{-1} S,$$

$$k_B T \ln Z + < E >= TS \rightarrow k_B T \ln Z = TS - < E >= -F.$$

Średnia energia $< E >$ równa jest energii wewnętrznej U, co pozwala nam napisać

$$F = -k_B T \ln Z. \tag{2.36}$$

Otrzymane równanie z którego bardzo często będziemy korzystać, wiąże energię swobodną Helmholtza F z sumą stanów Z rozkładu kanonicznego. Jest to podstawowy związek między makroskopową termodynamiką (potencjał Helmholtza F) i mikroskopową fizyką statystyczną (suma stanów Z).

Aby wyliczyć wielkości mierzalne doświadczalnie, takie jak ciepło właściwe, namagnesowanie czy podatność, należy wyznaczyć sumę stanów. Z równania (2.36) otrzymujemy, przez różniczkowanie, wszystkie interesujące nas wielkości.

4.4. Wielki rozkład kanoniczny. Rozpatrzmy teraz podukład A w kontakcie z termostatem A', z którym może on wymieniać energię i cząstki, a więc w A nie jest określona ani energia, ani liczba cząstek. Wielkości te są zachowane dla całego układu $\hat{A} = A + A'$. Interesuje nas prawdopodobieństwo P_r znalezienia podukładu A w stanie o energii E_r i liczbie cząstek N_r. Tak jak poprzednio dla rozkładu kanonicznego, liczba mikrostanów całego układu gdy A jest w mikrostanie r jest proporcjonalna do liczby stanów termostatu

$$P_r(E_r, N_r) = C\Omega'(\hat{E} - E_r, \hat{N} - N_r). \tag{2.37}$$

Wykorzystajmy teraz małość A i rozłóżmy Ω' w szereg, zatrzymując tylko wyrazy liniowe

$$\ln \Omega'(\hat{E} - E_r, \hat{N} - N_r) \simeq \ln \Omega'(\hat{E}, \hat{N}) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right)_0 E_r - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'}\right)_0 N_r \tag{2.38}$$

Pochodne charakteryzują termostat, ponieważ nie zależą od podukładu A. Pierwszą pochodną już znamy (2.7)

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right)_0 \equiv \beta. \tag{2.39}$$

Ponieważ $S = k_B \ln \Omega$, więc druga pochodna to

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'}\right)_0 = (k_B)^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_0. \tag{2.40}$$

Z podstawowego równania termodynamiki (dla układu jednoskładnikowego) mamy

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \tag{2.41}$$

Różniczka entropii $S = S(U, V, N)$ da się zapisać jako

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN, \tag{2.42}$$

a stąd

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}. \tag{2.43}$$

Ostatecznie więc (2.38) możemy zapisać jako

$$\Omega'(\hat{E} - E_r, \hat{N} - N_r) = \Omega'(\hat{E}, \hat{N}) e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r}, \tag{2.44}$$

a stąd szukane prawdopodobieństwo

$$P_r = C e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r} = C e^{-\beta E_r} \lambda^{N_r}, \tag{2.45}$$

gdzie wielkość $\lambda = exp(\beta\mu)$ nosi nazwę **aktywności**. Stałą C wyznaczamy, jak zwykle, z warunku unormowania prawdopodobieństwa

$$C^{-1} = \sum_{N_r=0}^{\infty} \sum_r e^{-\beta E_r} \lambda^{N_r} = \sum_{N_r=0}^{\infty} Z_{N_r} \lambda^{N_r} \equiv Z_G(\lambda, V, T). \tag{2.46}$$

Wielkość $Z_G(\lambda, V, T)$ nosi nazwę **wielkiej sumy stanów**. Wzór na prawdopodobieństwo w wielkim rozkładzie kanonicznym tego, że układ będzie miał energię E_r i liczbę cząstek N_r, możemy teraz zapisać w postaci

$$P_r = Z_G^{-1} e^{-\beta E_r} \lambda^{N_r}, \tag{2.47}$$

natomiast wartości średnie dane są przez

$$< E > = \frac{\sum \lambda^{N_r} e^{-\beta E_r} E_r}{\sum e^{-\beta E_r} \lambda^{N_r}} = -\left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_{V,N}, \tag{2.48}$$

$$< N > = \frac{\sum \lambda^{N_r} e^{-\beta E_r} N_r}{\sum e^{-\beta E_r} \lambda^{N_r}} = \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\lambda \partial \lambda} \right)_{T,V}. \tag{2.49}$$

Podobnie jak dla rozkładu kanonicznego, tutaj także możemy związać wielką sumę stanów Z_G z wielkim potencjałem termodynamicznym Ξ

$$\Xi = -k_B T \ln Z_G(\lambda, V, T) \tag{2.50}$$

Wielki rozkład kanoniczny jest często stosowany również w takich sytuacjach kiedy liczba cząstek w układzie jest ustalona i ma wartość np. $\tilde{N}$. Warunek stałości liczby cząstek przysparza niekiedy problemów rachunkowych i wygodniej jest wówczas operować wielkim rozkładem kanonicznym, dobierając tak warunki, aby średnia liczba cząstek w tym rozkładzie niewiele odbiegała od $\tilde{N}$.

4.5. Twierdzenie o ekwipartycji energii. Rozważmy układ klasycznych cząstek o f stopniach swobody. Energia układu jest funkcją (q, p) $E = E(q_1, ...q_f, p_1, ...p_f)$. Znajdziemy teraz proste oszacowanie średniej energii układu, jeśli spełnia on dwa kryteria

(1) całkowita energia da się przedstawić w postaci sumy energii zależącej tylko od jednej zmiennej p_i i reszty, zależącej od pozostałych zmiennych

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(q, p)$$

E' nie zależy od p_i.

(2) energia ϵ_i jest kwadratową funkcją p_i,

$$\epsilon_i(p_i) = bp_i^2$$

gdzie b to stała.

Najczęściej z sytuacją taką mamy do czynienia gdy p_i jest wprost pędem, ponieważ energia kinetyczna zależy od p^2, natomiast energia potencjalna od p nie zależy.
Średnią wartość energii znajdziemy z rozkładu kanonicznego

$$< \epsilon_i >= \frac{\int \exp(-\beta E)\epsilon_i dp\, dq}{\int \exp(-\beta E) dp\, dq}.$$

Wykorzystując pierwszą własność możemy napisać

$$< \epsilon_i >= \frac{\int \exp\left(-\beta(\epsilon_i + E')\right) \epsilon_i dp\, dq}{\int \exp\left(-\beta(\epsilon_i + E')\right) dp\, dq} =$$

$$\frac{\int \epsilon_i \exp(-\beta\epsilon_i) \int \exp(-\beta E') dq\, dp}{\int \exp(-\beta\epsilon_i) \int \exp(-\beta E') dq\, dp} = \frac{\int \epsilon_i \exp(-\beta\epsilon_i) dp_i}{\int \exp(-\beta\epsilon_i) dp_i} =$$

$$= \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \int \exp(-\beta\epsilon_i) dp_i}{\int \exp(-\beta\epsilon_i) dp_i} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i\right). \tag{2.51}$$

Wykorzystajmy teraz drugą własność

$$W \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i.$$

Po podstawieniu

$$y = \beta^{1//2} p_i$$

całka ma postać

$$W = \beta^{-1/2} \int e^{-by^2} dy \quad \Rightarrow \ln W = -1/2 \ln\beta + \ln \int e^{-by^2} dy.$$

To ostatnie wyrażenie nie zależy jednak od T, zniknie więc po zróżniczkowaniu względem β. Dla średniej energii dostajemy więc

$$< \epsilon_i >= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\ln\beta\right) = \frac{1}{2\beta} \tag{2.52}$$

Ostatecznie

$$< \epsilon_i >= \frac{1}{2} k_B T. \tag{2.53}$$

Otrzymany wynik nosi nazwę **twierdzenia o ekwipartycji** w klasycznej mechanice statystycznej i oznacza, że na każdy stopień swobody układu, który spełnia dwa warunki wymienione na początku, przypada średnio energia równa połowie $k_B T$. W mechanice kwantowej energia nie jest ciągła lecz skwantowana i twierdzenie o ekwipartycji nie stosuje się.

5. Zastosowania rozkładu kanonicznego

Rozważmy gaz złożony z N jednakowych molekuł znajdujących się w zbiorniku o objętości V. Całkowita energia takiego układu to

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + U(\vec{r}_1 ... \vec{r}_N), \tag{2.54}$$

gdzie $\vec{r}_i, \vec{p}_i$ to położenie i pęd i-tej molekuły, zaś U to energia ich oddziaływań. Przyjmujemy dalej, że jest to układ klasyczny i cząstki są rozróżnialne. Suma stanów to

$$Z' = h^{-3N} \int \exp\left(-\beta\left[\frac{1}{2m}(\vec{p}_1^{\,2} + ... + \vec{p}_1^{\,2}) + U(\vec{r}_1 ... \vec{r}_N)\right]\right) d^3r_1 ... d^3r_N d^3p_1 ... d^3p_n,$$

co da się zapisać jako

$$Z' = h^{-3N} \int e^{-(\beta/2m)p_1^2} d^3p_1 ... \int e^{-(\beta/2m)p_N^2} d^3p_N \int e^{-(\beta U(\vec{r}_1 ... \vec{r}_N)} d^3r_1 ... d^3r_N. \tag{2.55}$$

Człon zwierający energię kinetyczną to po prostu iloczyn takich samych wyrażeń typu

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3p,$$

które łatwo jest policzyć. Kłopot sprawia natomiast człon z oddziaływaniami, gdyż „miesza” on składowe. Jeśli chcemy mieć możliwie najprostszy przypadek, rozpatrzmy gaz bardzo silnie rozrzedzony. Wówczas molekuły znajdują się na ogół w tak dużej odległości od siebie, że ich oddziaływanie możemy zaniedbać i nasz układ może być w dobrym przybliżeniu opisany jako gaz idealny. Dlatego zaniedbanie oddziaływań upraszcza w tak dużym stopniu obliczenia. Kładąc $U = 0$ całki po współrzędnych dają objętość do potęgi równej liczbie molekuł. Mamy więc

$$Z' = \zeta^N \equiv \left(\frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3p\right)^N. \tag{2.56}$$

Taką całkę łatwo jest obliczyć

$$\zeta = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3p =$$

$$= \int\int\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}. \tag{2.57}$$

Sumę stanów możemy teraz zapisać jako

$$\ln Z' = N\left[\ln V - \frac{3}{2}\ln\beta + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)\right]. \tag{2.58}$$

Mając sumę stanów możemy łatwo wyliczyć wielkości termodynamiczne, takie jak średnie ciśnienie

$$< p >= k_B T \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = k_B T \frac{N}{V}, \tag{2.59}$$

co prowadzi do znanego równania stanu gazu idealnego

$$< p > V = N k_B T. \tag{2.60}$$

Inną wielkością, którą można prosto otrzymać z sumy stanów jest średnia energia

$$< E >= -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = 3N < e >= \frac{3}{2} k_B T N = \frac{3}{2} < p > V, \tag{2.61}$$

gdzie $< e >= \frac{3}{2}k_BT$ jest średnią energią pojedynczej molekuły. Możemy także wyznaczyć ciepło właściwe przy stałej objętości

$$C_V = \left(\frac{\partial < E >}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk_B. \tag{2.62}$$

Jak widać, nie zależy ono od temperatury. Możemy wreszcie wyznaczyć entropię

$$S = k_B(\ln Z' + \beta < E >) = Nk_B\left(\ln V - \frac{3}{2}\ln\beta + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) + \frac{3}{2}\right), \tag{2.63}$$

czyli inaczej

$$S = Nk_B\left(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \sigma\right), \tag{2.64}$$
$$\sigma = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk_B}{h^2}\right) + \frac{3}{2}$$

5.1. Paradoks Gibbsa. Wyprowadzone wyrażenie dla entropii (2.64) jest jednak błędne, gdyż tak określona entropia nie jest wielkością addytywną. Połączmy bowiem dwa identyczne podukłady o objętościach V' każdy. Dla każdego z nich entropia będzie równa, zgodnie z (2.64)

$$S' = S'' = N'k_B(\ln V' + \frac{3}{2}\ln T + \sigma), \tag{2.65}$$

natomiast dla całego układu

$$S = 2N'k_B(\ln 2V' + \frac{3}{2}\ln T + \sigma), \tag{2.66}$$

a stąd

$$S - 2S' = 2N'k_B(\ln(2V') - \ln V') = 2N'k_B\ln 2. \tag{2.67}$$

Błąd jaki popełniony został przy wyprowadzeniu wzoru (2.64) polegał na traktowaniu wszystkich cząstek jako rozróżnialnych. Po złączeniu dwu takich samych zbiorników z gazem entropia całości nie powinna wzrosnąć, gdyż jest to proces odwracalny. Po wstawieniu z powrotem przegrody wracamy do sytuacji początkowej. Inaczej byłoby gdyby w każdym ze zbiorników był inny gaz. Po ich wymieszaniu niemożliwy byłby samoistny powrót do sytuacji początkowej. Aby więc pozbyć się prowadzącego do błędnych wniosków założenia o tym, że zamiana miejscami dwu identycznych cząstek prowadzi do innego stanu, należy sumę stanów podzielić przez liczbę możliwych permutacji układu N cząstek

$$Z = \frac{Z'}{N!} \Rightarrow \ln Z = \ln Z' - \ln N! \cong \ln Z' - N\ln N + N. \tag{2.68}$$

Wszystkie wielkości jakie otrzymaliśmy poprzednio z sumy stanów poprzez różniczkowanie, są poprawne, gdyż nowa suma stanów różni się od starej o czynnik nie zależący ani od T ani od V. W szczególności taka sama jest średnia energia $< E >$. Mamy więc dla entropii

$$S = k_B(\ln Z + \beta < E >) =$$
$$= k_BN(\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \sigma) + k_B(-N\ln N + N) =$$
$$= k_BN(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \sigma'), \tag{2.69}$$

gdzie $\sigma' = \sigma + 1$ to nowa stała. Tak określona entropia jest już addytywna.

W mechanice kwantowej, gdzie cząstki są z założenia nierozróżnialne, nie ma paradoksu Gibbsa.

6. Równanie stanu dla paramagnetyka

Rozważmy model paramagnetyka, tzn układu N jonów obdarzonych momentem magnetycznym μ i znajdujących się w temperaturze T i zewnętrznym polu magnetycznym H. Ponieważ jest to paramagnetyk, więc oddziaływania magnetyczne jonów są bardzo słabe i możemy je zaniedbać. Energia pojedynczego jonu jest równa

$$e = -\mu m H, \tag{2.70}$$

w zależności od tego czy rzut spinu skierowany jest zgodnie, czy też przeciwnie do pola. m jest magnetyczną liczbą kwantową, przyjmującą wartości $-S, ... + S$. Kanoniczna suma stanów jest równa

$$Z = \sum_{m=-S}^{S} e^{\beta \mu m H}, \tag{2.71}$$

a więc średnia wartość momentu magnetycznego, przypadająca na jeden jon to $\sigma = \mu m$

$$< \sigma >= Z^{-1} \sum_{m=-S}^{S} \mu m e^{\beta \mu m H}. \tag{2.72}$$

Możemy raz jeszcze wykorzystać własności sumy stanów i napisać, że

$$\sum_{m=-S}^{S} \mu m e^{\beta \mu m H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial H}. \tag{2.73}$$

Tak więc mamy

$$< \sigma >= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial H}. \tag{2.74}$$

Podobnie jak poprzednio, wprowadźmy oznaczenie na stosunek dwu energii - magnetycznej (μH) oraz cieplnej (kT)

$$y = \frac{\mu H}{kT} = \beta \mu H. \tag{2.75}$$

Pozwala to zapisać wyrażenie dla średniego momentu magnetycznego jonu jako sumę dwóch skończonych szeregów geometrycznych, o sumie równej

$$Z = \sum_{m=-S}^{S} e^{ym} = \sum_{m=0}^{S} e^{ym} + \sum_{m=-S}^{-1} e^{ym} =$$

$$= \sum_{m=0}^{S} e^{ym} + \sum_{m=1}^{S} e^{-ym} = \frac{1 - e^{y(S+1)}}{1 - e^{y}} + \frac{e^{-y}(1 - e^{-yS})}{1 - e^{-y}} = \frac{e^{-y(S+1)} - e^{-yS}}{1 - e^{y}}. \tag{2.76}$$

Stąd

$$Z = \frac{e^{-yS} - e^{y(S+1)}}{1 - e^{y}} = \frac{e^{-y(S+1/2)} - e^{y(S+1/2)}}{e^{-y/2} - e^{y/2}} = \frac{\sinh(y(S + 1/2))}{\sinh(y/2)}. \tag{2.77}$$

Stąd potrzebna nam wielkość

$$\ln Z = \ln \sinh(S + 1/2)y - \ln \sinh y/2. \tag{2.78}$$

Wstawiając to do (2.74) otrzymujemy

$$< \sigma >= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial H} = \mu \frac{\partial \ln Z}{\partial y}. \tag{2.79}$$

Daje to

$$< \sigma >= \frac{\mu}{2}\left(\frac{(2S+1)\cosh(2S+1)y/2}{\sinh(2S+1)y/2} - \frac{\cosh y/2}{\sinh y/2}\right) \tag{2.80}$$

Ostateczny wzór na średni moment magnetyczny jonu paramagnetycznego to

$$< \sigma >= \mu S B_S(y), \tag{2.81}$$

gdzie $B_S(y)$ to *funkcja Brillouina* o postaci

$$B_S(y) = (2S)^{-1}\left[(2S+1)\coth(2S+1)y/2 - \coth y/2\right]. \tag{2.82}$$

Dla spinu $S = 1/2$ funkcja Brillouina redukuje się do funkcji tangens hiperboliczny.

Dla układu N jonów możemy określić ich średnią magnetyzację $< M >$ jako sumę ich momentów magnetycznych

$$< M >= N < \sigma >= N\mu S B_S(y). \tag{2.83}$$

Zobaczmy jak zachowuje się funkcja Brillouina dla dużych i małych wartości argumentu. Mała wartość argumentu może oznaczać albo słabe pole magnetyczne przy ustalonej temperaturze, albo wysoką temperaturę przy stałym polu.
Jeżeli argument jest mały, $y \ll 1$, to możemy przyjąć, że

$$\coth y \sim \frac{1}{y} + \frac{y}{3}.$$

Wówczas

$$\begin{aligned} B_S(y) &\sim \frac{1}{2S}\left[\frac{2(2S+1)}{(2S+1)y} + \frac{(2S+1)^2 y}{6} - \frac{2}{y} - \frac{y}{6}\right] = \\ &= \frac{1}{6}\frac{y}{2S}\left[(2S+1)^2 - 1\right] = \frac{(S+1)y}{3}. \end{aligned} \tag{2.84}$$

W szczególności, dla $y \to 0$, co może oznaczać wyłączone zewnętrzne pole, otrzymujemy, że funkcja Brillouina dąży do zera, czyli ze względu na (2.81) znika też wypadkowy moment magnetyczny jonu, a więc i magnetyzacja układu jako całości.
Kiedy $y \ll 1$, a więc np. dla wysokich temperatur, mamy

$$< M >= \chi H \sim N\mu S\frac{s+1}{3}, y = NS\frac{S+1}{3}\beta\mu H \tag{2.85}$$

a więc podatność układu paramagnetycznych jonów jest równa

$$\chi = N\frac{\mu^2 S(S+1)}{3k_B T} \sim \frac{C}{T}, \tag{2.86}$$

co jest *prawem Curie* otrzymanym już poprzednio dla spinu $S = 1/2$ (2.26).

W drugim granicznym przypadku, gdy argument funkcji Brillouina jest bardzo duży, $y \gg 1$, np. dla bardzo niskich temperatur, mamy

$$\coth y \sim 1,$$

a więc

$$B_S(y) \sim S^{-1}\left(\frac{S+1}{2} - \frac{1}{2}\right) = 1.$$

Stąd magnetyzacja układu w niskich temperaturach (lub przy silnym zewnętrznym polu) to

$$M \sim \mu S N. \tag{2.87}$$

ROZDZIAŁ 3

Kwantowa mechanika statystyczna

W mechanice kwantowej rozpatrujemy układy cząstek, z których każda jest opisana funkcją falową. Także i układy wielu cząstek charakteryzowane są przez funkcje falowe. Cząstki kwantowe dzielimy na dwa rodzaje - **bozony** i **fermiony**. O przynależności do klasy decyduje symetria funkcji falowej opisującej układ takich cząstek. Funkcja falowa może być albo symetryczna (dla bozonów) albo antysymetryczna (dla fermionów) względem zamiany dwu cząstek w układzie. Rozważmy układ N cząstek, z których każda opisana jest przez komplet liczb kwantowych x. Jeżeli zamienimy dwie cząstki - jedną opisaną przez liczby kwantowe x_i i drugą przez liczby x_k to dla funkcji symetrycznej mamy

$$\psi_s(x_1, , ..x_i, ..x_k, ..x_N) = \psi_s(x_1, , ..x_k, ..x_i, ..x_N), \tag{3.1}$$

natomiast dla funkcji antysymetrycznej

$$\psi_a(x_1, , ..x_i, ..x_k, ..x_N) = -\psi_a(x_1, , ..x_k, ..x_i, ..x_N). \tag{3.2}$$

Jeżeli teraz przestawimy w układzie dwie identyczne cząstki, tzn przyjmiemy, że $x_i = x_k$, to dla funkcji antysymetrycznej otrzymamy

$$\psi_a(...x_k, ..x_k, ..) = -\psi_a(...x_k, ..x_k, ..). \tag{3.3}$$

Taka równość jest jednak możliwa tylko w jednym przypadku, jeżeli $\psi = 0$. Ponieważ kwadrat modułu funkcji falowej ma sens prawdopodobieństwa znalezienia układu kwantowego w stanie opisanym przez tę funkcję, oznacza to, że nie istnieje układ w którym mogły by być dwa fermiony w tym samym stanie. Jest to **zakaz Pauliego**. Oczywiście nie stosuje się on do bozonów, opisywanych przez symetryczną funkcję falową. Ponieważ układy złożone z bozonów i fermionów mają tak różne zachowanie, należy oczekiwać,że i zachowania statystyczne układów bozonów i fermionów będą różne. Tak też jest w rzeczywistości i dlatego trzeba będzie znaleźć odpowiadające im, także różne, rozkłady umożliwiające wyliczenie prawdopodobieństw.

1. Macierz gęstości

W klasycznej mechanice statystycznej wartość średnia pewnej wielkości $F(q,p)$ dana była przez

$$< F >= Z^{-1} \int \int F(q,p)\varrho(q,p)dq\,dp \tag{3.4}$$

gdzie $\varrho(q,p)$ była gęstością prawdopodobieństwa, a q i p to współrzędna i pęd uogólniony. W mechanice kwantowej stan układu w chwili t opisany jest wektorem $|\psi_k(t) >$. Z każdą wielkością mierzalną wiążemy operator samosprzężony $\hat{L}$ (obserwablę), którego wektory własne $|L_k >$ tworzą układ zupełny. Oznacza to, że dowolny wektor $|\psi >$ w przestrzeni Hilberta da się przedstawić jako kombinacja liniowa wektorów $|L_k >$

$$|\psi_j(t) >= \sum_k |L_k >< L_k|\psi_j(t) >\equiv \sum_k a_j(L_k;t)|L_k >, \tag{3.5}$$

gdzie współczynniki rozwinięcia dane są przez

$$a_j(L_k;t) \equiv < L_k|\psi_j(t) > .$$

Z probabilistycznym charakterem mechaniki kwantowej związane jest prawdopodobieństwo $P(k,t)$ tego, że układ w chwili t znajdzie się w stanie $|\psi_k >$. W analogii do gęstości prawdopodobieństwa w klasycznej mechanice statystycznej zdefiniujmy teraz **macierz gęstości**

$$\hat{\varrho} = \sum_k |\psi_k(t) > P(k;t) < \psi_k(t)|. \tag{3.6}$$

Wielkość ta znana jest też jako **operator statystyczny** lub **operator gęstości**. Zapiszmy teraz $\hat{\varrho}$ w reprezentacji operatora $\hat{L}$, tzn poprzez jego wektory własne

$$\begin{aligned} < L_j|\hat{\varrho}|L_i >= \sum_k < L_j|\psi_k > P(k;t) < \psi_k|L_i >= \\ = \sum_k a_k(L_j;t)a_k^*(L_i;t)P(k;t). \end{aligned} \tag{3.7}$$

Dla $i = j$ mamy

$$< L_i|\hat{\varrho}|L_i >= \sum_k |a_k(L_i;t)|^2 P(k;t). \tag{3.8}$$

Współczynnik $|a_k(L_i;t)|^2$ to prawdopodobieństwo znalezienia w chwili t układu opisywanego wektorem $|\psi_k >$ w stanie $|L_i >$. $P(k;t)$ to kwantowe prawdopodobieństwo wystąpienia stanu $|\psi_k >$. Warunek normowania prawdopodobieństwa ma teraz postać

$$\sum_k < L_k|\hat{\varrho}|L_k >\equiv Tr\hat{\varrho} = 1, \tag{3.9}$$

co jest odpowiednikiem klasycznego warunku

$$\int\int \varrho(q,p;t)d\Gamma = 1. \tag{3.10}$$

Znajdziemy teraz wzór na wartość średnią operatora $\hat{F}$ w kwantowej mechanice statystycznej. Niech nasz układ może znajdować się w jednym ze stanów $|\psi_k >$, przy czy każdy z nich występuje z prawdopodobieństwem $P(k)$. Zależność od czasu pomijamy. Mamy wobec tego z ogólnego wzoru na wartość średnią

$$< \hat{F} >= \sum_k < \psi_k|\hat{F}|\psi_k > P(k). \tag{3.11}$$

Wykorzystajmy teraz to, że wektory $|L_i >$ tworzą układ zupełny, a otrzymamy

$$\begin{aligned} < \hat{F} >= \sum_k \sum_i < \psi_k|L_i >< L_i|\hat{F}|\psi_k > P(k) = \\ = \sum_i \sum_k < L_i|\hat{F}|\psi_k > P(k) < \psi_k|L_i > . \end{aligned} \tag{3.12}$$

Ale

$$\sum_k |\psi_k > P(k) < \psi_k| = \hat{\varrho},$$

więc

$$< \hat{F} >= \sum_i < L_i|\hat{F}\hat{\varrho}|L_i >= Tr(\hat{F}\hat{\varrho}) = Tr(\hat{\varrho}\hat{F}). \tag{3.13}$$

Ostatni wzór jest kwantowym odpowiednikiem wzoru klasycznego

$$< F >= \int\int F(q,p)\varrho(q,p)dq\,dp.$$

2. Kwantowe rozkłady kanoniczne

Rozkład mikrokanoniczny

Tak jak w klasycznej mechanice statystycznej, rozkład ten stosuje się gdy rozpatrywany układ jest izolowany. Ma on wtedy energię E_j, leżącą w przedziale $(E, E+\delta E)$. Liczba mikrostanów odpowiadających tej energii to $\Omega(E_j)$, zaś macierz gęstości ma postać

$$\varrho_{i,j} = \delta_{i,j} C_j, \tag{3.14}$$

gdzie

$$C_j = \begin{cases} \Omega^{-1}(E_j) & : \quad E < E_j < E + \delta E \\ 0 & : \quad \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases}$$

Sama macierz gęstości ma postać

$$\hat{\varrho} = \Omega^{-1}(E) \sum_{E<E_i<E+\delta E} |\psi_i >< \psi_i|. \tag{3.15}$$

Rozkład kanoniczny

Prawdopodobieństwo, że układ będzie w stanie $|\psi_i >$ o energii E_i dane jest, analogicznie do przypadku klasycznego, przez

$$P(i) = Z_N^{-1} e^{-\beta E_i}. \tag{3.16}$$

Dla macierzy gęstości mamy więc

$$\hat{\varrho} = Z_N^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} |\psi_i >< \psi_i| = Z_N^{-1} \sum_i e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} |\psi_i >< \psi_i| = Z_N^{-1} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}. \tag{3.17}$$

Suma stanów ma teraz postać

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta E_i} = Tr\, e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}. \tag{3.18}$$

Sumowanie przebiega po wszystkich stanach, a nie wartościach własnych energii. Uwzględniamy w ten sposób możliwą degenerację stanów. Ostatecznie wzór na macierz gęstości to

$$\hat{\varrho} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{Tr\, e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}. \tag{3.19}$$

Jest to kwantowy odpowiednik wzoru (2.16). Wartości średnie w kwantowym rozkładzie kanonicznym dane są przez

$$< \hat{x} >= Tr\,(\hat{x}\hat{\rho}) = \frac{Tr\,\hat{x} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{Tr\, e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}} = Z_N^{-1}\, Tr\,\hat{x} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}. \tag{3.20}$$

Wielki rozkład kanoniczny

Rozkład ten można otrzymać z kwantowego rozkładu kanonicznego w podobny sposób jak dla przypadku klasycznego

$$Z_G(\lambda, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N(T, V). \tag{3.21}$$

3. Zastosowania kwantowych rozkładów kanonicznych

Kwantowy oscylator harmoniczny

Rozważmy jedno-wymiarowy kwantowy oscylator harmoniczny znajdujący się w równowadze cieplnej z termostatem o temperaturze T. Będziemy chcieli znaleźć średnią energię oscylatora. Poziomy energetyczne kwantowego oscylatora dane są przez

$$E_n = \hbar\omega(n+1/2), \qquad \omega = \sqrt{k_0/m}, \qquad (n = 1, 2, ...) \tag{3.22}$$

Średnią energię wyznaczymy z rozkładu kanonicznego

$$< E >= \frac{Tr\,\hat{\mathcal{H}}e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{Tr\,e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N. \tag{3.23}$$

Sama suma stanów ma postać

$$Z_N = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} =$$

$$= e^{-1/2\beta\hbar\omega}\sum_n \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = e^{-1/2\beta\hbar\omega}\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{-1}.$$

Stąd

$$\ln Z_N = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right). \tag{3.24}$$

Ostatecznie wzór na średnią energię 1D oscylatora harmonicznego ma postać

$$< E >= -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right). \tag{3.25}$$

Rozpatrzmy teraz dwa skrajne przypadki:

1.*Niskie temperatury i wysokie częstości*

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow e^{\beta\hbar\omega} \gg 1.$$

Dla energii mamy wtedy

$$< E >= \hbar\omega(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega}).$$

W granicy $T \to 0$ drugi wyraz jest pomijalnie mały i otrzymujemy tzw. energię drgań zerowych

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

Wielkość ta nie ma swojego odpowiednika klasycznego.

2. *Wysokie temperatury i niskie częstości*

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \quad \beta\hbar\omega \ll 1.$$

Możemy rozłożyć $e^{\beta\hbar\omega}$ w szereg potęgowy i zatrzymać tylko dwa pierwsze wyrazy. Dostaniemy wtedy

$$< E >= \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega + ...) - 1}\right) \approx$$

$$\approx \hbar\omega(\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega}) \approx \hbar\omega\left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right).$$

Ponieważ $(\beta\hbar\omega)^{-1} \gg 2$. Ostatecznie więc w wysokich temperaturach mamy

$$< E >= k_B T. \tag{3.26}$$

Przypadek pierwszy odpowiada sytuacji kwantowej, natomiast drugi - klasycznej. Wynik klasyczny można łatwo otrzymać z twierdzenia o ekwipartycji energii, ponieważ energia klasycznego 1D oscylatora ma postać

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}k_0 x^2.$$

Układ ma jeden stopień swobody. Każdy z dwu wyrazów dla energii zawiera jedną zmienną i to w drugiej potędze. Spełnione są w ten sposób założenia twierdzenia o ekwipartycji. /Srednia energia kinetyczna i średnia energia potencjalna są równe odpowiednio

$$< E_k >= \frac{1}{2}k_B T, \qquad < E_p >= \frac{1}{2}k_B T.$$

Całkowita średnia energia jest stąd równa

$$< E >= k_B T.$$

4. Statystyki kwantowe

Znajdziemy teraz wzory na średnią liczbę cząstek dla rozkładów kwantowych. Rozpatrywać będziemy na razie gaz idealny złożony z N cząstek znajdujących się w objętości V i temperaturze T. Gaz ten jest w kontakcie cieplnym z termostatem i znajduje się w równowadze. Stany kwantowe cząstek oznaczane są wskaźnikiem r lub s, energia cząstki w stanie r to ϵ_r, liczba cząstek w stanie r to n_r. Stany kwantowe całego układu (makrostany) numerujemy przez R. Energia układu w stanie R to

$$E_R = \epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + ... = \sum_r \epsilon_r n_r,$$

ponieważ opisujemy gaz idealny, więc energia jest addytywna. Do wyznaczenia średniej liczby cząstek zastosujmy rozkład kanoniczny

$$Z_N = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}. \tag{3.27}$$

Średnią liczbę cząstek w stanie s znajdziemy ze wzoru

$$< n_s >= \frac{\sum_R n_s e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}}{\sum_R e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}}, \tag{3.28}$$

co możemy też zapisać jako

$$\begin{aligned} < n_s >= & \frac{\sum_{n_1 n_2,..} n_s e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}}{\sum_{n_1 n_2,..} e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}} = \\ = & \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta \epsilon_s n_s} \sum^{(s)}_{n_1 n_2,..} e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}}{\sum_{n_s} e^{-\beta \epsilon_s n_s} \sum^{(s)}_{n_1 n_2,..} e^{-\beta \sum_r \epsilon_r n_r}}. \end{aligned} \tag{3.29}$$

$\sum^{(s)}$ oznacza, że w sumie nie występuje wyraz s.

4.1. Statystyka fotonowa. Rozpatrzmy najpierw bozony, a więc cząstki o spinie całkowitym. Nie będziemy ustalali liczby cząstek w układzie, tak, że w każdym ze stanów kwantowych może być dowolnie wiele cząstek. Jest to prostszy obliczeniowo przypadek niż gdy całkowita liczba cząstek w układzie jest ustalona. Dlatego też tym ostatnim przypadkiem zajmiemy się później.
Jeżeli w każdym ze stanów może być dowolnie wiele cząstek, wówczas sumy $\sum^{(s)}$ w (3.29) upraszczają się i dostajemy

$$< n_s >= \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta\epsilon_s n_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta\epsilon_s n_s}} =$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_s}\ln\left(\sum_{n_s} e^{-\beta\epsilon_s n_s}\right). \tag{3.30}$$

Ale

$$\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_s n_s} = \sum_{n_s=0}^{\infty}\left(e^{-\beta\epsilon_s}\right)^{n_s} = \left(1-e^{-\beta\epsilon_s}\right)^{-1} \tag{3.31}$$

Stąd

$$< n_s >= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_s}\ln\left(1-e^{-\beta\epsilon_s}\right). \tag{3.32}$$

Ostatecznie wzór na średnią liczbę cząstek w układzie w którym w każdym stanie może znajdować się dowolnie duża liczba cząstek, ma postać

$$< n_s >_{fot} = \left(e^{\beta\epsilon_s}-1\right)^{-1}. \tag{3.33}$$

Wzór ten opisuje **rozkład fotonowy** albo **rozkład Plancka**.

4.2. Statystyka Fermiego-Diraca. Rozpatrywać będziemy teraz fermiony, podlegające zakazowi Pauliego, co oznacza, że w stanie s może albo znajdować się jedna cząstka, albo może tam nie być żadnej cząstki. Wykonajmy sumowanie we wzorze (3.29)

$$< n_s >= \frac{0+e^{-\beta\epsilon_s}Z_{N-1}^{(s)}}{Z_N^{(s)}+e^{-\beta\epsilon_s}Z_{N-1}^{(s)}} = \frac{1}{\left(Z_N^{(s)}/Z_{N-1}^{(s)}\right)e^{\beta\epsilon_s}+1}. \tag{3.34}$$

Częściowa suma stanów

$$Z_N^{(s)} \equiv \sum_{n_1,n_2,..} e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2..)}$$

oznacza, że w układzie jest (bez stanu s) N cząstek. $Z_{N-1}^{(s)}$ oznacza, że jedna cząstka jest w stanie s. Jeżeli w stanie s nie ma żadnej cząstki, to dostajemy $Z_N^{(s)}$. Rozpatrzmy teraz sytuację gdy w stanie s jest pewna liczba ΔN cząstek (dla fermionów $\Delta N = 1$). Taki rozkład przyda się nam później. Przyjmujemy, że w porównaniu z całkowitą liczbą cząstek ΔN jest małe. Możemy wtedy rozłożyć $\ln Z_{N-\Delta N}$ w szereg i zatrzymać tylko wyrazy liniowe

$$\ln Z_{N-\Delta N}^{(s)} \simeq \ln Z_N^{(s)} - \frac{\partial \ln Z^{(s)}}{\partial N}\Delta N = \ln Z_N^{(s)} - \alpha_s\Delta N, \tag{3.35}$$

co da się zapisać jako

$$Z_{N-\Delta N}^{(s)} = Z_N^{(s)}e^{-\alpha_s\Delta N}$$

$$\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z^{(s)}}{\partial N}, \tag{3.36}$$

Stan s nie jest w żaden sposób wyróżniony, a więc $Z^{(s)}$ nie powinno zależeć od tego które cząstki wyłączymy z sumowania. Możemy wobec tego opuścić wskaźnik przy α, co jest pewnym przybliżeniem, i przyjąć

$$\alpha_s = \alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \tag{3.37}$$

Z jest pełną sumą stanów.
Możemy teraz powrócić do rozpatrywania fermionów, gdzie $\Delta N = 1$, wykorzystać (3.36) i wobec tego

$$\frac{Z_N^{(s)}}{Z_{N-1}^{(s)}} = e^{-\alpha},$$

stąd wzór na średnią liczbę cząstek w stanie s dany jest przez

$$< n_s >_{FD} = \left(e^{\beta\epsilon_s + \alpha} + 1\right)^{-1}. \tag{3.38}$$

Wzór ten podaje średnią liczbę fermionów w stanie s w **rozkładzie Fermiego-Diraca**.
Wyznaczymy teraz parametr α. Wszystkich cząstek w układzie jest N, a więc

$$\sum_r \left(e^{\beta\epsilon_r + \alpha} + 1\right)^{-1} = N.$$

Dla energii swobodnej Helmholtza mamy

$$F = -k_B T \ln Z_N \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = -\beta \frac{\partial F}{\partial N} = -\beta\mu.$$

Tak więc $\alpha = -\beta\mu$, gdzie μ to potencjał chemiczny jaki znaleźliśmy poprzednio przy rozpatrywaniu wielkiego rozkładu kanonicznego. Dla średniej liczby cząstek w rozkładzie Fermiego-Diraca mamy

$$< n_s >_{FD} = \left(e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1\right)^{-1}. \tag{3.39}$$

Ponieważ eksponenta jest nieujemna, widać więc stąd, że wartości średniej liczby fermionów w stanie kwantowym zawarte są pomiędzy 0 i 1, tak jak tego wymaga zakaz Pauliego.

4.3. Statystyka Bosego-Einsteina. Wyprowadzenie wzoru na średnią liczbę cząstek jest podobne jak dla statystyki Fermiego-Diraca, z tym, że teraz w każdym stanie może być dowolnie dużo cząstek, byle spełniony był warunek stałej całkowitej liczby cząstek $\sum_r n_r = N$. Wykorzystując rozkład $Z_{N-\Delta N}^{(s)}$ oraz definicję α mamy

$$< n_s > = \frac{0 + e^{-\beta\epsilon_s} Z_{N-1}^{(s)} + 2e^{-2\beta\epsilon_s} Z_{N-2}^{(s)} + ...}{Z_N^{(s)} + e^{-\beta\epsilon_s} Z_{N-1}^{(s)} + e^{-2\beta\epsilon_s} Z_{N-2}^{(s)} + ...} =$$

$$= \frac{Z_N^{(s)} \left[0 + e^{-\beta\epsilon_s} e^{-\alpha} + 2e^{-2\beta\epsilon_s} e^{-2\alpha} + ...\right]}{Z_N^{(s)} \left[1 + e^{-\beta\epsilon_s} e^{-\alpha} + e^{-2\beta\epsilon_s} e^{-2\alpha} + ...\right]}.$$

Stąd zaś

$$< n_s > = \frac{\sum_s n_s e^{-n_s(\alpha + \beta\epsilon_s)}}{\sum_s e^{-n_s(\alpha + \beta\epsilon_s)}}. \tag{3.40}$$

To wyrażenie ma taką samą postać jak wzór na średnią liczbę cząstek w rozkładzie fotonowym, z tym, że zamiast $\beta\epsilon_s$ jest teraz $\beta\epsilon_s + \alpha$. Możemy wobec tego napisać od razu

$$< n_s >_{BE} = \left(e^{\alpha + \beta\epsilon_s} - 1\right)^{-1}. \tag{3.41}$$

Parametr α można, tak jak poprzednio, związać z potencjałem chemicznym i ostatecznie wzór na średnią liczbę cząstek w rozkładzie Bosego-Einsteina ma postać

$$< n_s >_{BE} = \left(e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1\right)^{-1}. \tag{3.42}$$

Wartości $< n_s >$ przebiegają zbiór liczb naturalnych od zera aż do N.
Oszacujemy teraz parametr α. Dla rozkładu Bosego-Einsteina mamy

$$< n_s >_{BE} = \frac{\sum_r n_s e^{\beta n_r(\mu - \epsilon_r)}}{\sum_r e^{\beta n_r(\mu - \epsilon_r)}}.$$

Ponieważ sumy powinny być zawsze zbieżne, także dla $\epsilon_s = 0$, więc $\exp(\beta\mu) < 1$, a to oznacza, że dla bozonów $\mu < 0$.
Warto też zauważyć, że jeżeli w rozkładzie Bosego-Einsteina dopuścimy dowolną liczbę cząstek, wówczas N staje się zmienną, równoważną T i V. Warunek równowagi układu wymaga aby

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

Ponieważ

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

a więc dla rozkładu fotonowego $\mu = 0$ i ze wzoru (3.42) dostajemy wzór (3.33). Jeżeli przyjąć, że potencjał chemiczny związany jest z energia potrzebną na utworzenie cząstek, wówczas jasnym się staje, że dla rozkładu fotonowego, w którym może być dowolnie wiele cząstek $\mu = 0$.

5. Kwantowe sumy stanów

Znajdziemy teraz wyrażenia na sumy stanów dla rozkładu Fermiego-Diraca, Bosego-Einsteina oraz Maxwella-Boltzmanna.

5.1. Rozkład Maxwella-Boltzmanna. Rozkład ten jest klasyczną granicą rozkładów kwantowych. Nie nakładamy tu żadnych warunków na symetrię funkcji falowej oraz dopuszczamy rozróżnialność cząstek. Jeżeli cząstki są rozróżnialne to przy ustalonych obsadzeniach stanów $(n_1, n_2, ...)$ istnieje $N!//(n_1!n_2!...)$ sposobów rozmieszczenia N cząstek tak aby n_1 było w stanie 1, n_2 w stanie 2 itd, przy warunku $\sum_r n_r = N$. Dla sumy stanów mamy więc

$$\begin{aligned} Z_N^{MB} &= \sum_{n_1,n_2,..} N!(n_1!n_2!..)^{-1} \exp\left(-\beta \sum_r n_r \epsilon_r\right) = \\ &= \sum_{n_1,n_2,..} \frac{N!}{n_1!n_2!...} \left(e^{-\beta\epsilon_1}\right)^{n_1} \left(e^{-\beta\epsilon_2}\right)^{n_2} ... \end{aligned} \tag{3.43}$$

Ponieważ $\sum_r n_r = N$, więc jest to rozkład wielomianu stopnia N, czyli

$$Z_N^{MB} = \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + ...\right)^N.$$

Ostatecznie dla sumy stanów w rozkładzie Maxwella-Boltzmanna mamy

$$\ln Z_N^{MB} = N \ln\left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\right). \tag{3.44}$$

Mając sumę stanów możemy łatwo otrzymać wyrażenie na średnią liczbę cząstek w rozkładzie Maxwella-Boltzmanna

$$< n_s >_{MB} = -k_B T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \epsilon_s} = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}. \tag{3.45}$$

Jest to ten sam wzór jaki możemy otrzymać rozpatrując klasyczny rozkład kanoniczny.

5.2. Statystyka fotonowa. Nie ma tu żadnych ograniczeń na liczby obsadzeń, a więc

$$Z_N = \sum_R \exp(-\sum_r \beta\epsilon_r n_r).$$

Stąd

$$Z_N = \sum_{n_1,n_2,..} \left(e^{-\beta\epsilon_1}\right)^{n_1} \left(e^{-\beta\epsilon_2}\right)^{n_2} ... = \left(1 - e^{(-\beta\epsilon_1)}\right)^{-1} \left(1 - e^{(-\beta\epsilon_2)}\right)^{-1} ... \tag{3.46}$$

Ostatecznie dla sumy stanów w rozkładzie fotonowym mamy

$$\ln Z_N^{fot} = -\sum_r \ln\left(1 - e^{-\beta\epsilon_r}\right). \tag{3.47}$$

Tak jak poprzednio, wzór na średnią liczbę cząstek w rozkładzie fotonowym (3.33) możemy otrzymać przez różniczkowanie względem energii.

5.3. Statystyka Bosego-Einsteina. Teraz całkowita liczba cząstek w układzie jest stała i równa N. Wykorzystajmy wielki rozkład kanoniczny o średniej liczbie cząstek N', w przybliżeniu równej N. Ponieważ suma stanów zawiera bardzo wiele wyrazów, a wszystkie one są nieujemne, jest więc bardzo szybko rosnącą funkcją N'. Interesuje na znalezienie takiego $Z_{N'}$ dla którego $N' \approx N$. Utwórzmy więc funkcję o bardzo ostrym maksimum i zażądajmy aby maksimum to wypadło dla $N' = N$. Jak wiadomo, aby otrzymać taką funkcję należy pomnożyć funkcję szybko rosnącą przez funkcję szybko malejącą - np $\exp(-\alpha N')$. Wyrazem wiodącym sumy takich iloczynów będzie wyraz odpowiadający maksimum, czyli $N' = N$.

$$\sum_{N'} Z_{N'} e^{-\alpha N'} \simeq Z_N e^{-\alpha N} \Delta N'.$$

$\Delta N'$ to szerokość maksimum. Ponieważ żądamy aby maksimum było ostre, szerokość ta musi być mała, tzn $\Delta N' \ll N$. Wielka suma stanów Z_G jest równa

$$Z_G = \sum_{N'} Z_{N'} e^{-\alpha N'} \quad \Rightarrow \quad \ln Z_G = \ln Z_N - \alpha N + \ln \Delta N'.$$

W bardzo dobrym przybliżeniu mamy dla szukanej kanonicznej sumy stanów (pomijając wyraz $\ln \Delta N'$)

$$\ln Z_N = \alpha N + \ln Z_G. \tag{3.48}$$

Ale Z_G liczy się już łatwo, ponieważ nie występuje tu ograniczenie liczby cząstek.

$$Z_G = \sum_R \exp\left(-\beta \sum_r n_r \epsilon_r\right) \exp\left(-\alpha \sum_r n_r\right) =$$

$$= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} \left(e^{-(\beta\epsilon_1+\alpha)}\right)^{n_1}\right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} \left(e^{-(\beta\epsilon_2+\alpha)}\right)^{n_2}\right) ... =$$

$$= \left(1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_1)}\right)^{-1} \left(1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_2)}\right)^{-1} ...$$

W wyrażeniu powyżej mieliśmy dwa sumowania - po stanach jednej cząstki $\sum_r$ i po stanach całego układu $\sum_R$. Wybraliśmy taki sposób sumowania, że najpierw ponumerowaliśmy wszystkie stany jakie może przyjmować cząstka $\epsilon_1, \epsilon_2, ..$ a następnie wysumowaliśmy po liczbie cząstek o zadanej energii. Mamy stąd dla wielkiej sumy stanów

$$\ln Z_G = -\sum_r \ln\left(1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln Z_N = \alpha N - \sum_r \ln\left(1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}\right). \tag{3.49}$$

Wiemy już, że $\alpha = -\beta\mu$ i ostatecznie wyrażenie dla sumy stanów w rozkładzie Bosego-Einsteina ma postać

$$\ln Z_N^{BE} = -\beta\mu N - \sum_r \ln\left(1 - e^{\beta(\mu-\epsilon_r)}\right). \tag{3.50}$$

5.4. Statystyka Fermiego-Diraca. Postępujemy tu tak samo jak dla statystyki Bosego-Einsteina, tzn wprowadzamy wielki zespół kanoniczny, dla którego mamy

$$Z_G = \left(\sum_{n_1=0}^{1} \exp\left(-(\alpha+\beta\epsilon_1)n_1\right)\right)\left(\sum_{n_2=0}^{1} \exp\left(-(\alpha+\beta\epsilon_2)n_2\right)\right) ... =$$

$$= \left(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_1}\right)\left(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_2}\right) ...$$

Stąd

$$\ln Z_G = \sum_r \ln\left(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}\right).$$

Dla sumy stanów w rozkładzie Fermiego-Diraca mamy

$$\ln Z_N^{FD} = -\beta\mu N + \sum_r \ln\left(1 + e^{\beta(\mu-\epsilon_r)}\right). \tag{3.51}$$

Poprzez różniczkowanie możemy otrzymać znany już wzór dla średniej liczby cząstek.

6. Układ fotonów w równowadze

Jest to przykład zastosowania statystyki fotonowej. Rozpatrzmy układ fotonów (promieniowanie elektro-magnetyczne - EM) zamknięty w pojemniku o objętości V, którego ściany mają temperaturę T. Fotony nie oddziałują ze sobą (działa zasada superpozycji dla pola EM), mamy więc gaz idealny. Na skutek oddziaływania fotonów z materią, np. ze ściankami naczynia, utrzymywana jest równowaga termodynamiczna, przy czym fotony są ciągle tworzone i pochłaniane. Liczba fotonów jest zmienna i zależy od temperatury. Rozkład fotonów w zadanej temperaturze dany jest przez rozkład Plancka (3.33)

$$< n_s > \quad = \quad \left(e^{\beta\epsilon_s} - 1\right)^{-1}.$$

Z elektrodynamiki wiadomo, że fotony charakteryzowane są przez energię i pęd

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \tag{3.52}$$

gdzie ω to częstość, a $\vec{k}$ to wektor falowy. Wielkości te związane są przez relację $k = \omega/c$, gdzie c to prędkość światła. Jeżeli układ (pole EM) znajduje się w zamkniętej objętości V o wymiarach liniowych L_x, L_y, L_z, to wektor falowy ulega skwantowaniu i może przyjmować tylko wartości dane przez

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \tag{3.53}$$

n_x to dowolne liczby całkowite. Podobnie dla pozostałych składowych. Jeżeli ustalimy k_y i k_z, to liczba możliwych wartości n_x gdy k_x leży w przedziale $(k_x, k_x + dk_x)$ jest równa

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x, \tag{3.54}$$

Analogicznie jest dla dwu pozostałych składowych. Dlatego też liczba stanów, dla których wektor falowy leży pomiędzy $(\vec{k}, \vec{k} + d\vec{k})$, jest równa

$$\begin{aligned} \varrho(\vec{k})\, d^3k &= \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \\ &= \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3}\, d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3}\, d^3k. \end{aligned} \tag{3.55}$$

Oznaczmy przez $N_k = f(\vec{k}) d^3k$ średnią liczbę fotonów o zadanej polaryzacji, których pędy (wektory falowe) leżą w przedziale $(\vec{k}, \vec{k} + d\vec{k})$. Mamy wtedy

$$N_k \;=\; f(\vec{k}) d^3k = n(\vec{k}) \varrho(\vec{k}) d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d^3k}{e^{\beta\omega\hbar} - 1}. \tag{3.56}$$

gdzie $n(\vec{k})$ to średnia liczba cząstek o pędzie $\vec{k}$, dana przez (3.33). Jednak $f(\vec{k})$ jest, jak widać, funkcją tylko wartości bezwzględnej k, możemy więc przejść do współrzędnych sferycznych i wycałkować po kątach, co nam da

$$\begin{aligned} N_k dk \;&=\; f(k)(4\pi\, k^2\, dk) = V \frac{4\pi\, k^2\, dk}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \\ &= \frac{4\pi\, V}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2\, d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \;=\; N_\omega d\omega. \end{aligned} \tag{3.57}$$

Wykorzystaliśmy tu związek $k = \omega/c$. Wprowadzimy teraz średnią gęstość fotonów (dla obu kierunków polaryzacji) w przedziale częstości $(\omega, \omega + d\omega)$. Każdy foton ma energię $\hbar\omega$, więc

$$< e(\omega, T) > \, d\omega = 2 N_\omega \hbar\omega d\omega = \frac{8\pi\hbar}{c^3}\, f(k) \omega^3\, d\omega, \tag{3.58}$$

lub też

$$< e(\omega, T) > d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{3.59}$$

Wzór ten nosi nazwę **wzoru Plancka** i pochodzi z 1900 roku. Podaje on średnią gęstość energii fotonów w zależności od temperatury i częstości drgań.

Możemy teraz znów rozpatrzeć dwa skrajne przypadki - wysokich temperatur (niskich częstości) i niskich temperatur (wysokich częstości).
Dla wysokich temperatur $\hbar\omega \ll T$ i wzór Plancka przechodzi w

$$< e(\omega, T) > d\omega = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2\, d\omega, \tag{3.60}$$

co jest **wzorem Rayleigha-Jeansa**. Wysokie temperatury to obszar klasyczny, nie występuje tu stała Plancka. Taki sam jakościowo wynik, tzn zależność średniej energii od pierwszej potęgi temperatury, otrzymalibyśmy stosując twierdzenie o ekwipartycji energii.

W obszarze niskich temperatur($e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$) wzór Plancka przechodzi w

$$< e(\omega, T) > d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} d\omega. \tag{3.61}$$

czyli **prawo Wiena**.
Wzór Plancka może być wyrażony prościej jeżeli wprowadzimy bezwymiarowy parametr η, będący stosunkiem energii fotonu do energii termicznej

$$\eta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

średnia energia ma wtedy postać

$$< e(\omega, T) > d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \frac{\eta^3\, d\eta}{e^\eta - 1}. \tag{3.62}$$

Wykres zależności ostatniego członu od η ma maksimum dla wartości $\eta_{max} \approx 2,822$. Jeżeli więc dla zadanej temperatury T_1 maksimum przypada przy ω_1, to dla T_2 wypadnie ono przy ω_2, czyli

$$\frac{\hbar\omega_1}{k_B T_1} = \frac{\hbar\omega_2}{k_B T_2} = \eta_{max} \Rightarrow \frac{\omega_1}{T_1} = \frac{\omega_2}{T_2}. \tag{3.63}$$

Otrzymana równość jest **prawem przesunięć Wiena**.
Wyliczmy teraz całkowitą gęstość energii (dla wszystkich częstości)

$$< e(T) >= \int_0^\infty < e(T, \omega) > \, d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{\eta^3\, d\eta}{e^\eta - 1} = \frac{\pi^2}{15(c\,\hbar)^3}\,(k_B T)^4, \tag{3.64}$$

gdzie skorzystaliśmy z tego, że

$$\int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Otrzymana zależność średniej energii od czwartej potęgi temperatury nosi nazwę **prawa Stefana-Boltzmanna**. Można wprowadzić stałą Stefana-Boltzmanna

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2}$$

i wtedy dostaniemy

$$< e(T) >= \frac{4\sigma}{c} T^4 \quad \Rightarrow \quad < E(T) > \; = \; \frac{4\sigma}{c} V T^4. \tag{3.65}$$

Jest to wyrażenie na pełną średnią energię promieniowania, skąd można wyznaczyć ciepło właściwe

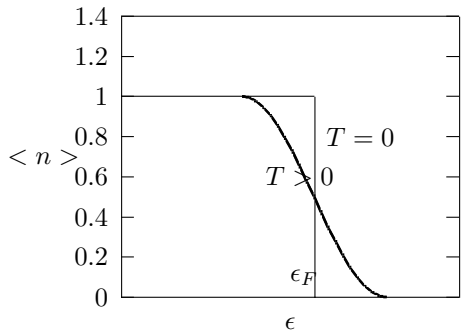
$$C_V = \left(\frac{\partial < E >}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c} V\, T^3. \tag{3.66}$$

7. Elektrony przewodnictwa w metalu

Jako przykład zastosowania kwantowego rozkładu FD rozważmy gaz elektronów przewodnictwa w metalu. W pierwszym przybliżeniu będziemy je traktować jako kwantowy gaz idealny fermionów. średnia liczba cząstek w rozkładzie FD dana jest przez (3.39)

$$< n_s >= \left(e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1\right)^{-1}.$$

Funkcja $F(\epsilon) =< n_s >$ nosi nazwę *funkcji Fermiego* i określa stopień zapełnienia poziomu o energii ϵ. Dla $T = 0$ jeżeli $\epsilon > \mu$ wówczas $< n >= 0$. Jeżeli natomiast $\epsilon < \mu$, to $< n >= 1$. Wykres zależności poziomu obsadzenia od wartości energii (dla ustalonego μ) ma więc postać funkcji schodkowej. Graniczna energia $\epsilon = \mu$ nosi nazwę *energii Fermiego* ϵ_F. Dla $T > 0$ zależność średniej liczby obsadzeń od energii staje się bardziej rozmyta. Obszar na którym $F(\epsilon)$ spada od 1 do 0 ma szerokość około $2k_B T$.



Rysunek 1. Obsadzenie poziomów energetycznych w zależności od energii.

Ze względu na zakaz Pauliego elektrony muszą obsadzać kolejne poziomy energetyczne i nawet w $T = 0$ gaz elektronowy ma dużą energię. Z energią Fermiego prosto związany jest *pęd Fermiego* jako

$$p_F = \hbar k_F,$$

gdzie

$$k_F^2 = \frac{2m\mu_F}{\hbar^2}.$$

Kula Fermiego to kula o promieniu równym promieniowi Fermiego.

8. Równanie stanu dla 2D gazu idealnego bozonów

Rozpatrzmy gaz nie oddziałujących bozonów, z których każdy ma energię $e_p = p^2/2m$. Kanoniczna suma stanów ma postać

$$\ln Z_G = \alpha N - \sum_p \ln\left(1 - \zeta e^{-\beta e_p}\right). \tag{3.67}$$

Występujący tu parametr $\zeta = e^{\beta\mu}$ jest narazie nieznany. Wyznaczymy go ze jego związku z całkowitą liczbą cząstek N

$$N = \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \ln Z_G = \sum_r \frac{\zeta e^{-\beta e_r}}{1 - \zeta e^{-\beta e_r}}. \tag{3.68}$$

Dla dużej liczby cząstek mamy wiele poziomów energetycznych, które leżą blisko siebie. Możemy więc z dobrą dokładnością zastąpić sumowanie po energii całkowaniem. W 2D będzie to przejście

$$\sum_r \to \frac{2\pi V}{h^2} \int_0^\infty p dp. \tag{3.69}$$

Mamy stąd dla całkowitej liczby cząstek

$$N = \frac{2\pi V}{h^2} \int_0^\infty p \frac{\zeta e^{-p^2/2m}}{1 - \zeta e^{-p^2/2m}} = \frac{2\pi V}{h^2} \int_0^\infty \zeta e^{-p^2/2m} \sum_{n=0}^\infty \zeta^n e^{-p^2 n/2m} p dp =$$

$$= \frac{2\pi V}{h^2} \sum_{n=0}^\infty \zeta^n \int_0^\infty e^{-p^2 n/2m} p dp.$$

Po podstawieniu

$$\frac{\beta p^2}{2m} = x \Rightarrow \frac{\beta}{m} p dp = dx$$

dostajemy

$$N = \frac{2\pi V}{h^2}\sum_{n=0}^{\infty}\zeta^n\frac{m}{\beta}\int_0^{\infty}e^{-nx}dx = \frac{2\pi V}{h^2}\sum_{n=0}^{\infty}\zeta^n\frac{m}{\beta}\left(-\frac{1}{n}e^{-kx}\right)\Big|_0^{\infty} =$$

$$= \frac{2\pi V}{h^2}mk_BT\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\zeta^n}{n} = \frac{Vmk_BT}{2\pi\hbar^2}\ln(1-\zeta).$$

Stąd

$$-\ln(1-\zeta) = \frac{2\pi\hbar^2 N}{Vmk_BT}$$

i ostatecznie parametr ζ

$$\zeta = 1-\exp\left(-\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\frac{N}{V}\right). \tag{3.70}$$

Otrzymane wyrażenie możemy wstawić do równania stanu gazu idealnego

$$\frac{pV}{k_BT} = \ln Z_G = -\sum_p \ln\left(1-\zeta e^{-\beta e_P}\right). \tag{3.71}$$

Zamieniając raz jeszcze sumowanie na całkowanie oraz rozkładając logarytm w szereg potęgowy, dostajemy

$$\frac{pV}{k_BT} = \frac{2\pi V}{h^2}\int_0^{\infty}p\ln\left(1-\zeta e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\right)dp =$$

$$= \frac{2\pi V}{h^2}\int_0^{\infty}p\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\zeta^n}{n}e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}dp = \frac{2\pi V}{h^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\zeta^n}{n}\int_0^{\infty}pe^{-\frac{\beta p^2}{2m}}dp = \tag{3.72}$$

$$= \frac{2\pi V}{h^2}mk_BT\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\zeta^n}{n}.$$

Wstawiając tu wyznaczony poprzednio (3.70) parametr ζ, dostajemy równanie stanu dla 2D gazu nie oddziałujących bozonów

$$\frac{pV}{k_BT} = \frac{mk_BTV}{2\pi\hbar^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\left(1-exp\left(-\frac{2\pi\hbar^2 N}{mk_BTV}\right)\right)^n. \tag{3.73}$$

Możemy teraz zobaczyć jak równanie to zmienia się w granicy wysokich temperatur ($t\to\infty$)

$$1 - exp\left(-\frac{2\pi\hbar^2 N}{mk_BTV}\right) \sim 1-\left(1-\frac{2\pi\hbar^2 N}{mk_BTV}\right) \sim -\frac{2\pi\hbar^2 N}{mV}\frac{1}{k_BT}$$

Stąd

$$\frac{pV}{k_BT} \approx \frac{mk_BTV}{2\pi\hbar^2}\frac{2\pi\hbar^2 N}{mV}\frac{1}{k_BT} \sim N.$$

Ostatecznie równanie stanu w granicy wysokich temperatur ma postać znanego równania dla klasycznego gazu doskonałego

$$pV = Nk_BT. \tag{3.74}$$

W granicy niskich temperatur ($T\to 0$) mamy

$$\exp\left(-\frac{2\pi\hbar^2 N}{mk_BTV}\right) \sim 0,$$

a więc

$$p \sim \frac{m}{2\pi\hbar^2}\left(\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\right)(k_BT)^2 = \frac{m\pi}{12\hbar^2}(k_BT)^2. \tag{3.75}$$

ROZDZIAŁ 4

Układy oddziałujących cząstek

Rozpatrywane dotąd układy cząstek nie oddziałujących są, w znacznej mierze, tylko przybliżeniem rzeczywistych układów. Większość fizycznie interesujących zjawisk związana jest właśnie z faktem, że cząstki ze sobą oddziałują. Obliczenie podstawowej wielkości w fizyce statystycznej, czyli sumy stanów, komplikuje się jednak w znacznym stopniu, gdy trzeba uwzględniać oddziaływania między cząstkami. Spowodowane jest to przez fakt, że dla układów oddziałujących energia nie jest już addytywna, lecz należy uwzględnić także energię oddziaływań, zawierającą zmienne opisujące cząstki. Tak na przykład dla dwu cząstek mamy

$$E(x_1, x_2) = E_1(x_1) + E_2(x_2) + E_{odd}(x_1, x_2).$$

Jeżeli cząstki oddziałują i dostarczamy energii jednej cząstce (wzbudzamy ją), wówczas oddziaływania prowadzą do tego, że wzbudzone zostaną również inne cząstki. Tego typu wzbudzenia nazywamy *kolektywnymi*. Prowadzi to, jak później zobaczymy, do specyficznych zachowań układu jako całości, które nie byłyby możliwe gdyby cząstki nie oddziaływały.

W wielu wypadkach to utrudnienie matematyczne spowodowane oddziaływaniami będzie nas zmuszało do stosowania przybliżeń. Będziemy więc próbowali zastąpić wyjściowy hamiltonian opisujący układ oddziałujący, poprzez równoważny mu inny, opisujący układ nieoddziałujący, lub słabo oddziałujący. Rozpatrzymy dwa przykłady układów cząstek oddziałujących. Pierwszy zostanie rozwiązany w sposób przybliżony, drugi w sposób ścisły. Pierwszy przykład dotyczy opisu drgań cieplnych jonów tworzących kryształ, drugi - opisu własności magnetycznych kryształu. Oba te przypadki są ważne zarówno z praktycznego jak i teoretycznego punktu widzenia.

1. Fonony

Rozważmy układ N jonów (lub molekuł) oddziałujących między sobą siłami przyciągającymi na większych odległościach i odpychającymi na mniejszych odległościach. Siły te prowadzą do tego, że powstaje kryształ, w węzłach którego znajdują się jony. Jeżeli temperatura jest równa zero, wówczas jony pozostają zawsze w węzłach, które są ich położeniami równowagi. Pod wpływem temperatury jony wykonują drgania wokół położenia równowagi. Jeżeli dostarczona energia (temperatura) jest nieduża, wychylenia jonów też są niewielkie. Wychylenie jednego jonu, poprzez oddziaływania, prowadzi do wychyleń innych jonów, co powoduje powstanie fali dźwiękowej w krysztale. Jeżeli skwantujemy te fale, to wykażą one własności cząstek (a raczej kwazi-cząstek), które nazywamy **fononami**, w analogii do fal świetlnych, które po skwantowaniu dają fotony. Cząstki te mogą między sobą oddziaływać, przy czym, podobnie jak dla zwykłych cząstek, oddziaływanie to staje się tym bardziej istotne, im jest ich więcej.

Przyjmiemy teraz, że temperatura kryształu jest niska, tak więc w układzie nie ma wielu wzbudzeń i oddziaływanie jest słabe. Niech masy jonów tworzących sieć będą równe m_i, a położenia równowagi to $\hat{x}_i^\alpha$, gdzie wskaźnik i numeruje węzły siatki, natomiast α - składowe wektora położenia. Chwilowe położenia jonów oznaczymy przez x_i^α, natomiast wychylenia przez ξ_i^α

$$\xi_i^\alpha = x_i^\alpha - \hat{x}_i^\alpha. \tag{4.1}$$

Energia kinetyczna związana z drganiami cieplnymi, czyli wychyleniami jonów z położeń równowagi to

$$E_k = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3} m_i \ (\dot{x}_i^\alpha)^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3} m_i \ \left(\dot{\xi}_i^\alpha\right)^2, \tag{4.2}$$

ponieważ $\hat{x}_i$ jest stałe. W niskich temperaturach wychylenia ξ są małe, możemy więc rozłożyć energię potencjalną $V(x_1, x_2, ..., x_N)$ w szereg Taylora wokół położenia równowagi

$$V = V_0 + \sum_i \sum_\alpha \left(\frac{\partial V}{\partial x_i^\alpha}\right)_{(0)} \xi_i^\alpha + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^\alpha \partial x_j^\beta}\right)_{(0)} \xi_i^\alpha \xi_j^\beta + ... \tag{4.3}$$

V_0 jest energią potencjalną w położeniu równowagi gdzie V ma minimum, a więc pierwsza pochodna V znika. Ograniczmy się do wyrazów kwadratowych w (4.3)

$$V = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\gamma} A_{ij}^{\alpha\gamma}\xi_i^\alpha \xi_j^\gamma, \tag{4.4}$$

co nosi nazwę **przybliżenia harmonicznego**. Całkowity hamiltonian opisujący drgania cieplne sieci krystalicznej w przybliżeniu harmonicznym jest więc równy

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} m_i(\dot{\xi}_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\gamma} A_{ij}^{\alpha\gamma}\xi_i^\alpha \xi_j^\gamma. \tag{4.5}$$

Jak widać, nie da się przedstawić hamiltonianu jako prostej sumy wyrazów zależących tylko od jednej zmiennej i jej pochodnej. Jest to rezultat uwzględnienia oddziaływań między jonami. W macierzy A w (4.5) mamy na skutek tego niezerowe elementy pozadiagonalne. Z takimi macierzami mieliśmy już do czynienia w mechanice klasycznej przy rozpatrywaniu ruchu bryły sztywnej. Wówczas udało nam się doprowadzić do takiej sytuacji, że elipsoida opisująca bryłę sztywną miała niezerowe tylko elementy diagonalne. Procedura taka nosi nazwę sprowadzenia elipsoidy do osi głównych, bądź diagonalizacji macierzy i realizowana jest poprzez przekształcenie liniowe

$$\xi_i^\alpha = \sum_{r=1}^{3N} B_{i,r}^\alpha q_r. \tag{4.6}$$

W efekcie takiego przekształcenia hamiltonian staje się sumą elementów zależących tylko od jednego wskaźnika

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{3N}\left(\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2\right). \tag{4.7}$$

Mówimy, że forma biliniowa (4.5) została zdiagonalizowana. Zawsze da się znaleźć takie przekształcenie, które sprowadzi zadaną formę do postaci diagonalnej. Ceną jaką za to płacimy jest utrata możliwości identyfikacji nowych współrzędnych z konkretnymi jonami. Operujemy teraz, podobnie jak w mechanice klasycznej, współrzędnymi uogólnionymi.

W nowych zmiennych q_r, które przyjęło się nazywać *współrzędnymi normalnymi*, hamiltonian jest prostą sumą, której każdy składnik zależy tylko od zmiennej q_r i jej pochodnej względem czasu $\dot{q}_r$. Hamiltonian taki opisuje więc układ nieoddziałujących cząstek. Wzór (4.7) jest formalnie identyczny ze wzorem otrzymanym w mechanice kwantowej dla energii układu $3N$ jednowymiarowych kwantowych oscylatorów harmonicznych. Możemy więc tak go też dalej traktować, aczkolwiek ponieważ zmiennymi są teraz współrzędne uogólnione, nie można ich skwantować w prosty sposób, tak jak współrzędne i pędy kartezjańskie.

Wzór (4.7) jest sumą jedno-wymiarowych kwantowych oscylatorów harmonicznych (przybliżenie harmoniczne !) o częstościach ω_r i współrzędnych q_r. Częstości te nazywane są *częstościami lub modami normalnymi*. Dla pojedynczego oscylatora stany kwantowe numerowane są przez liczbę kwantową $n_r = 0, 1, 2..$, a energie dane są przez $\epsilon_r = \omega_r \hbar(n_r + 1/2)$. Energia układu $3N$ nieoddziałujących oscylatorów (*fononów*) jest sumą energii poszczególnych fononów

$$E = V_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_r = -N\eta + \sum_{r=1}^{3N} n_r \hbar\omega_r, \tag{4.8}$$

gdzie

$$-N\eta = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \hbar\omega_r \tag{4.9}$$

i jest energią stanu podstawowego, a więc η to energia wiązania na jon w $T = 0$.

Mając wyrażenia dla energii możemy łatwo otrzymać wzór dla sumy stanów

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{n_1 n_2, ..} \exp\left(-\beta \left(-N\eta + \sum_1^{3N} n_i \hbar\omega_i \right) \right) = \\ &= e^{\beta N\eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_1 n_1} \right) ... \left(\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_{3N} n_{3N}} \right) = \\ &= e^{\beta N\eta} \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_1} \right)^{-1} ... \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{3N}} \right)^{-1}. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Stąd mamy

$$\ln Z_N = \beta N\eta - \sum_{r=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_r} \right). \tag{4.11}$$

Przy dużej liczbie cząstek N częstości ω_r leżą bardzo blisko siebie, można więc zamienić sumowanie przez całkowanie, wprowadzając wielkość $\sigma(\omega)d\omega$, równą liczbie drgań normalnych o częstościach z przedziału $(\omega, \omega + d\omega)$. Mamy wówczas

$$\ln Z_N = N\beta\eta - \int_0^{\infty} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right) \sigma(\omega) d\omega. \tag{4.12}$$

Stąd dla średniej energii

$$< E >= -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N\eta + \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega, \tag{4.13}$$

a dla ciepła właściwego

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial < E >}{\partial T} \right)_V = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial < E >}{\partial \beta} \right)_V = \\ &= k_B \int_0^{\infty} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1 \right)^2} \left(\beta\hbar\omega \right)^2 \sigma(\omega) d\omega. \end{aligned} \tag{4.14}$$

Tak więc cały problem sprowadza się do wyznaczenia funkcji $\sigma(\omega)$. Okazuje się, że w wysokich temperaturach kształt $\sigma(\omega)$ nie odgrywa znaczącej roli. Oznaczmy bowiem przez ω_{max} maksymalną częstość drgań normalnych, tzn $\sigma(\omega) = 0$ dla $\omega > \omega_{max}$. Jeżeli teraz rozpatrujemy tak wysoką temperaturę,

że $\beta\hbar\omega_{max} \ll 1$, to taka sama nierówność ma miejsce dla wszystkich innych wartości ω, bo ω_{max} jest największe. Możemy więc w rozkładzie

$$e^{\beta\hbar\omega} = 1 + \beta\hbar\omega + ...$$

zatrzymać tylko wyraz liniowy, podstawić to do (4.14) a otrzymamy następujące wyrażenie dla ciepła właściwego w granicy wysokich temperatur ($k_BT \gg \hbar\omega_{max}$)

$$C_V = k_B \int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = 3Nk_B, \tag{4.15}$$

ponieważ $\sigma(\omega)d\omega$ to liczba drgań normalnych, a to wycałkowane po wszystkich możliwych drganiach daje pełną liczbę drgań, czyli $3N$.
Związek

$$C_V = 3Nk_B$$

jest *prawem Dulonga i Petit*, które otrzymaliśmy tutaj rozpatrując układ kwazi-cząstek - fononów w przybliżeniu harmonicznym. Wyjście poza to przybliżenie, czyli rozpatrzenie wyższych wyrazów niż kwadratowe w (4.3), spowodowałoby znaczne komplikacje rachunkowe, lecz z drugiej strony pozwoliło na uwzględnienie oddziaływań pomiędzy fononami. Wyrazy rzędu wyższego niż kwadratowy noszą nazwę *członów anharmonicznych*.

2. Model Isinga

Jako drugi przykład zastosowania metod mechaniki statystycznej, rozważmy układ magnetyczny. Niech dla uproszczenia rachunków będzie to układ jedno-wymiarowy, składający się z cząstek (jonów), których wypadkowy moment magnetyczny jest równy $S = 1/2$, a więc możliwe są tylko dwa rzuty tego momentu na wybrany kierunek, który zwyczajowo przyjmuje się za oś OZ. Przyjmujemy dalej, że oddziałują ze sobą tylko momenty magnetyczne jonów będących swymi najbliższymi sąsiadami, oraz że oddziaływanie to jest silnie anizotropowe, co oznacza, że spośród wszystkich możliwych kierunków ustawienia wypadkowego momentu magnetycznego, oddziaływanie preferuje jeden i to wzdłuż osi OZ. Możemy więc napisać hamiltonian takiego układu w postaci

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1}, \tag{4.16}$$

gdzie J charakteryzuje siłę z jaką oddziałują na siebie momenty magnetyczne (spiny) opisywane przez zmienne (operatory Pauliego) $\sigma^z \equiv \sigma$ umieszczone w węzłach i oraz $i+1$. Ponieważ możliwe są dwa rzuty każdego spinu, możemy przyjąć

$$\sigma_i = \pm 1. \tag{4.17}$$

Rozpatrywana liczba cząstek N jest bardzo duża, nie powinno być istotnym jakie założymy warunki brzegowe. Przyjmiemy tutaj stałe warunki brzegowe, tzn łańcuch zaczyna się w węźle 1 i kończy w węźle N. Inna możliwość to tzw *periodyczne warunki brzegowe*, gdzie utożsamiamy pierwszy i N-ty węzeł. Przedstawiony model, niezależnie od warunków brzegowych i wartości spinu, nosi nazwę **modelu Isinga** i jest jednym z najbardziej znanych modeli fizyki statystycznej. Postarajmy się teraz rozwiązać ten model, tzn znaleźć jego sumę stanów i funkcje termodynamiczne - magnetyzację i ciepło właściwe. Dla sumy

stanów mamy

$$Z_N = Tre^{-\beta\mathcal{H}} = Tr\exp\left(K\sum_{i=1}^{N-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\right) =$$

$$= \sum_{\sigma_1=\pm1}...\sum_{\sigma_N=\pm1}\exp\left(K\sum_{i=1}^{N-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\right) =$$

$$= \sum_{\sigma_1=\pm1}...\sum_{\sigma_{N-1}=\pm1}\exp\left(K\sum_{i=1}^{N-2}\sigma_i\sigma_{i+1}\right)\left(\sum_{\sigma_N=\pm1}e^{K\sigma_{N-1}\sigma_N}\right). \tag{4.18}$$

$K = \beta J$ i jest stosunkiem energii oddziaływań między spinami do energii termicznej (temperatury). Ostatnią sumę możemy prosto wyliczyć

$$\sum_{\sigma_N=\pm1}e^{K\sigma_{N-1}\sigma_N} = e^{K\sigma_{N-1}} + e^{-K\sigma_{N-1}} = 2ch\,K$$

bez względu na to czy $\sigma_{N-1} = 1$ czy -1. Stąd

$$Z_N = (2ch\,K))\,Z_{N-1} = (2ch\,K))^2\,Z_{N-2} = ... = (2ch\,K))^{N-2}\,Z_2. \tag{4.19}$$

Samo Z_2 jest równe

$$Z_2 = \sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}e^{K\sigma_1\sigma_2} = \sum_{\sigma_1=\pm1}\left(e^{K\sigma_1} + e^{-K\sigma_1}\right) = 4\,ch\,K. \tag{4.20}$$

Ostatecznie więc mamy

$$Z_N = 2(2ch\,K)^{N-1} = 2\left(2ch\,\frac{J}{k_BT}\right)^{N-1}. \tag{4.21}$$

Mając obliczoną sumę stanów możemy znaleźć energię przypadającą na jedną cząstkę

$$< E >= -\frac{\partial\ln Z_N}{\partial T} = -Jth\,K, \tag{4.22}$$

oraz ciepło właściwe

$$C_V = -T\left(\frac{\partial < E >}{\partial T}\right)_V = \frac{k_BK^2}{ch^2K}. \tag{4.23}$$

Model Isinga przedstawiony powyżej w swej wersji jedno-wymiarowej jest najprostszym modelem skonstruowanym do opisu układów magnetycznych. Jak widać ze wzoru na ciepło właściwe, jest ono ciągłą funkcją temperatury, co oznacza, jak później zobaczymy, że w układzie tym nie zachodzi przejście fazowe.

Bardziej ogólnym jest **model Heisenberga**, którego hamiltonian ma postać

$$\mathcal{H}_{Heis} = -\sum_{i,j}\sum_{\alpha=1}^{3}J_{ij}^{\alpha}S_i^{\alpha}\cdot S_j^{\alpha} \tag{4.24}$$

Mamy tu do czynienia z trój-wymiarowymi operatorami spinu, a oddziaływanie jest anizotropowe - może zależeć od kierunku. Bardziej szczególnym jest przypadek gdy spiny są dwu-wymiarowymi operatorami. Mamy wtedy *model XY*, którego hamiltonian ma postać

$$\mathcal{H}_{XY} = -\sum_{ij}\sum_{\alpha=1}^{2}J_{ij}^{\alpha}S_i^{\alpha}\cdot S_j^{\alpha}. \tag{4.25}$$

Model Isinga, w którym oddziałują tylko jedne składowe spinu (np z) otrzymamy z ogólnego modelu Heisenberga ograniczając sumę po α tylko do jednej wartości. Trzeba tu zaznaczyć, że o ile w modelu Heisenberga i XY mamy do czynienia z operatorami spinu, które są nieprzemienne, o tyle w modelu Isinga zmiennymi są tylko same składowe z-owe, z więc wielkości te komutują i możemy zmienne σ traktować jako dwu-wartościowe funkcje. W każdym z tych modeli możemy uwzględnić też oddziaływanie spinów z zewnętrznym polem magnetycznym H. Prowadzi to do pojawienia się w hamiltonianie dodatkowego członu *Zeemanowskiego* opisującego to oddziaływanie. Zwykle przyjmuje się, że pole skierowane jest wzdłuż osi układu współrzędnych i że osią tą jest oś kwantowania spinów (diagonalna jest składowa S^z), czyli oś OZ. Mamy więc w ogólnym przypadku

$$\mathcal{H}_{Heis} = -\sum_{i,j} J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu H \sum_i S_i^z. \tag{4.26}$$

μ jest magnetonem Bohra.

3. Twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne

Wyprowadzimy teraz związek pomiędzy reakcją układu na zewnętrzne zaburzenie i funkcją korelacyjną. Rozważmy układ magnetyczny znajdujący się w zewnętrznym polu magnetycznym H. Hamiltonian takiego układu można zapisać jako

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mu H \sum_i S_i^z, \tag{4.27}$$

gdzie $\mathcal{H}_0$ to część hamiltonianu nie zależąca od zewnętrznego pola. Obliczmy średni moment magnetyczny, czyli magnetyzację na cząstkę

$$M(T,H) = \mu < \sum_j S_j^z >= \mu Z_N^{-1}\, Tr\left(\sum_j S_j^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right), \tag{4.28}$$

Ze wzoru na magnetyzację możemy wyznaczyć podatność

$$\chi_T = \frac{\partial M(T,H)}{\partial H} = = \mu\left(Z_N^{-2}\, Tr\left(\sum_j S_j^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right)\frac{\partial Z_N}{\partial H} + Z_N^{-1}\, Tr\left(\sum_j S_j^z \frac{\partial}{\partial H} e^{-\beta\mathcal{H}}\right)\right). \tag{4.29}$$

Ponieważ jednak

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} = -\mu \sum_{k=1}^{N} S_k^z,$$

więc

$$\frac{\partial}{\partial H} e^{-\beta\mathcal{H}} = \mu\beta \sum_k^N S_k^z e^{-\beta\mathcal{H}}, \tag{4.30}$$

$$\frac{\partial Z_N}{\partial H} = \mu\beta Tr\left(\sum_i^N S_i^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right). \tag{4.31}$$

Stąd już mamy (ponieważ średnia z sumy równa jest sumie średnich)

$$
\begin{aligned}
&\chi_T = \\
&= \mu^2\beta\left(-Z_N^{-1}Tr\left(\sum_k^N S_k^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right)Z_N^{-1}Tr\left(\sum_i^N S_i^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right)+\right. \\
&\left.+Z_N^{-1}Tr\left(\sum_k^N S_k^z\sum_i^N S_i^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right)\right) = \\
&= \mu^2\beta\sum_{i=1}^N\left(Z_N^{-1}Tr\left(\sum_k S_k^z S_i^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right)-Z_N^{-1}Tr\left(\sum_k S_k^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right)S_i^z e^{-\beta\mathcal{H}}\right) = \\
&= \mu^2\beta\left(<\sum_{i=1}^N\sum_{k=1}^N S_k^z S_i^z> - <\sum_{k=1}^N S_k^z>^2\right).
\end{aligned}
\tag{4.32}
$$

Wzór na podatność możemy ostatecznie napisać w postaci

$$
\chi_T = \mu^2\beta\sum_{i=1}^N\sum_{k=1}^N < S_k^z S_i^z > -\mu_B\beta M^2(T,H). \tag{4.33}
$$

Otrzymana równość nosi nazwę **twierdzenia fluktuacyjno-dyssypacyjnego** i wiąże podatność magnetyczną (reakcję na zewnętrzne zaburzenie) z dwuspinową funkcją korelacyjną. Funkcja ta określa na ile zależne są od siebie dwa spiny - jeden umieszczony w węźle i, drugi w węźle k. Jeżeli spiny te byłyby od siebie niezależne (nieskorelowane), wówczas

$$
< S_k^z S_i^z > = < S_k^z >< S_i^z > = < S_k^z >^2 .
$$

Przyjęliśmy tu, że nasz układ jest izotropowy, tzn. średnia wartość spinu ma taką samą wartość w każdym węźle. W przypadku braku korelacji z twierdzenia fluktuacyjno-dyssypacyjnego wynika, że podatność takiego układu jest równa zero.

ROZDZIAŁ 5

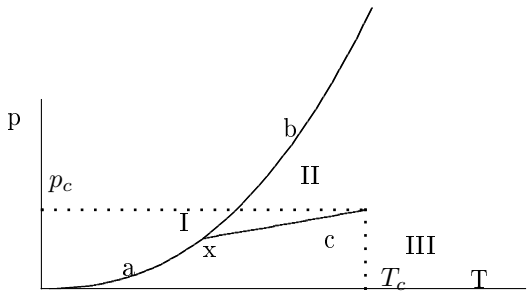
Przejścia fazowe

Jednym z najciekawszych zastosowań fizyki statystycznej jest teoria przejść fazowych. Wprawdzie pojęcie przejścia fazowego znane jest już od końca XIX wieku, jednak dopiero o latach 1970 i późniejszych nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania tą dziedziną. Związane to jest zarówno z ciekawymi problemami teoretycznymi jak i nieoczekiwanym zjawiskami makroskopowymi towarzyszącymi przejściom fazowym. W ostatnich latach okazało się też, że wiele problemów dotyczących procesów nie opisywanych przez tradycyjną fizykę, takich jak ewolucja biologiczna, giełda, czy procesy socjologiczne, da się opisać przy wykorzystaniu pojęć lub metod fizyki statystycznej, a w szczególności teorii przejść fazowych.

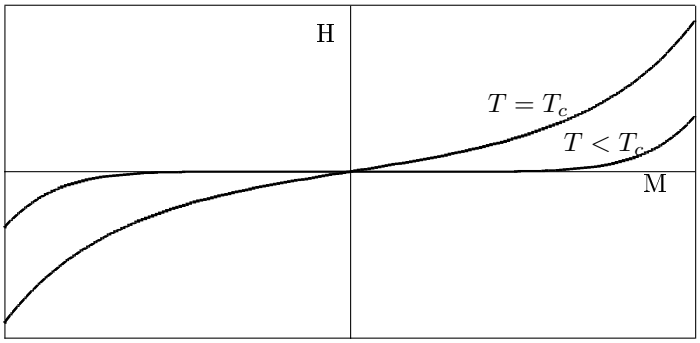
Przypomnimy teraz podstawowe pojęcia dotyczące przejść fazowych. Posługiwać się będziemy wymiennie językiem odpowiednim do opisu układu magnetycznego bądź układu ciecz-gaz. W układzie ciecz-gaz równanie stanu wiąże parametry termodynamiczne - ciśnienie P, objętość V (lub gęstość ϱ) oraz temperaturę T. Ponieważ rozpatrujemy tylko równowagową fizykę statystyczną, równanie stanu określa płaszczyznę równowagi układu w przestrzeni (P, V, T). Rozpatrzmy rzut powierzchni zadanej równaniem stanu na płaszczyznę (P, T).

Obszar oznaczony przez I to faza stała, II - faza ciekła, III - faza gazowa. x to punkt potrójny, a - krzywa sublimacji, b - krzywa topnienia, c - krzywa wrzenia.
Wzdłuż krzywej a współistnieją fazy stała i gazowa, w punkcie potrójnym współistnieją wszystkie trzy fazy. Krzywa wrzenia kończy się w *punkcie krytycznym* o współrzędnych (T_c, P_c). Wzdłuż krzywej c, poniżej punktu krytycznego istnieje różnica między fazą gazową i ciekłą i różnica ta znika w punkcie krytycznym. Tak więc zmiana parametru termodynamicznego powodująca przejście z obszaru np III do obszaru II, poprzez przecięcie linii c lub przez punkt krytyczny, wywołuje w układzie przejście fazowe, które zanika powyżej punktu krytycznego.

Rozpatrzmy teraz, dla uproszczenia rozumowań, część diagramu fazowego, czyli rzutu równania stanu na płaszczyznę (P, V), nie zawierającą fazy stałej. Izotermy dla różnych wartości temperatury, mają



Rysunek 2.Wykres fazowy w płaszczyźnie (P, T).



Rysunek 3. Diagram fazowy dla magnetyków.

postać
I to obszar gdzie współistnieją dwie fazy (obszar dwufazowy), II - faza gazowa, III - faza ciekła.
Możemy też skonstruować odpowiednie diagramy fazowe dla magnetyków

Jak widać z tych wykresów, istnieje wielkość, która jest różna od zera przy temperaturach niższych od temperatury krytycznej i równa zeru powyżej niej. Zmienną tą nie musi być koniecznie temperatura, może to być też inny parametr termodynamiczny, np ciśnienie. Wielkością tą jest dla układu ciecz-gaz różnica gęstości fazy ciekłej i fazy gazowej $\rho_c - \rho_g$, natomiast dla układu magnetycznego jest to magnetyzacja (dla antyferromegnetyków magnetyzacja podsieci). Wielkość ta nosi nazwę **parametru porządku**, lub *parametru dalekiego uporządkowania*. Związane to jest z tym, że rozpatrując np. ferromagnetyk znacznie powyżej T_c, orientacja momentów magnetycznych w węzłach sieci jest chaotyczna i spiny pod działaniem temperatury przerzucane są szybko z jednej orientacji w inną. Energia cieplna dążąca do przypadkowego ustawienia spinów przeważa nad porządkującą energią wymienną, która preferuje zgodne ustawienia spinów. Przy obniżaniu temperatury te ostatnie siły zaczynają grać coraz większą rolę w układzie i tworzą się „krople" spinów o jednakowej orientacji. W układzie ciecz-gaz odpowiada to tworzeniu się kropel cieczy w gazie. Gdy rozmiary tych kropel stają się porównywalne z długością fali światła jakim oświetlamy układ, krople te zaczynają silnie rozpraszać światło. Zjawisko to nosi nazwę krytycznej opalescencji. Przy dalszym obniżaniu temperatury rozmiary kropli powiększają się, jednak dopiero począwszy od temperatury krytycznej układ jako całość wykazuje różny od zera wypadkowy moment magnetyczny lub też pojawia się podział na fazę ciekłą i gazową. Spiny będące daleko od siebie zachowują się podobnie - pojawia się *daleki porządek*. Powyżej T_c również istniały obszary gdzie spiny były skorelowane (zachowywały się podobnie), lecz były one niewielkie w porównaniu do całego układu. Dlatego też mówimy w takim przypadku, że w układzie istnieje *bliski porządek*, co oznacza też, że funkcja korelacyjna nie znika na bliskich odległościach. W bardzo wysokich temperaturach znika również bliski porządek. Z kolei poniżej T_c wypadkowa magnetyzacja jest wprawdzie różna od zera, nie oznacza to jednak, że wszystkie spiny ustawione są zgodnie. Zachodzi to dopiero w $T = 0$, gdzie znika wpływ energii cieplnej, a magnetyzacja osiąga swą maksymalną wartość, nazywaną *magnetyzacją nasycenia*.

Jak widać z wykresów (P, V) lub (M, H), przy zbliżaniu się do T_c izotermy stają się płaskie i poziome. Oznacza to, że w T_c odpowiednie pochodne znikają

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Podobnie dla zmiennych magnetycznych. Odwrotności drugich pochodnych określają reakcję układu na zewnętrzne zaburzenie - ściśliwość i podatność izotermiczną. Oznacza to, że w punkcie krytycznym obie

te wielkości są rozbieżne. Fizycznie oznacza to, że reakcja układu na zewnętrzne zaburzenie (ciśnienie dla układu ciecz-gaz i pole magnetyczne dla ferromagnetyka) jest nieskończona. Jak pokazaliśmy na początku, warunkiem stabilności układu jest dodatniość obu tych wielkości. Dążenie ich do nieskończoności oznacza, że układ przestaje być stabilny i przechodzi do innej fazy. Mamy więc *przejście fazowe*. W punkcie przejścia fluktuacje parametru porządku, podobnie jak i innych wielkości makroskopowych, same stają się makroskopowe a ich pochodne są nieskończone. Istotną informację o charakterze przejścia fazowego można otrzymać badając w jaki sposób wielkości fizyczne charakteryzujące układ (magnetyzacja, ciepło właściwe itd.) dążą do nieskończoności bądź do zera w punkcie krytycznym.

Przejścia fazowe można klasyfikować według klasyfikacji podanej przez Ehrenfesta, lub klasyfikacji Fishera. Zgodnie z tą pierwszą *przejście fazowe pierwszego rodzaju* to takie, w którym potencjał termodynamiczny jest ciągły, natomiast jego pierwsza pochodna ma skok. Jeżeli ciągły jest zarówno potencjał termodynamiczny i jego pierwsza pochodna, natomiast druga pochodna ma skok - jest to *przejście fazowe drugiego rodzaju*. Z przejściami pierwszego rodzaju związane jest na ogół ciepło przemiany fazowej i zjawiska przegrzania i przechłodzenia.
Ponieważ jednak okazało się iż wiele przejść obserwowanych w naturze nie mieści się w tej klasyfikacji, M. Fisher zaproponował inną klasyfikację. Przejścia fazowe dzielą się na **ciągłe**, gdzie parametr porządku zmienia się w sposób ciągły, oraz przejścia **nieciągłe** gdzie zmienia się on skokowo. Z grubsza rzecz biorąc przejścia ciągłe odpowiadają przejściom drugiego rodzaju, natomiast nieciągłe - przejściom pierwszego rodzaju. W przypadku magnetyka zmiana namagnesowania próbki osiągnięta przy pomocy zewnętrznego pola w $T < T_c$ jest przejściem fazowym nieciągłym (wartość parametru porządku - magnetyzacji, zmienia się skokowo), natomiast przejście ferromagnetyka w stan paramagnetyczny osiągnięty przez zwiększanie temperatury, jest przejściem ciągłym - magnetyzacja płynnie maleje do zera. W dalszym ciągu zajmować się będziemy przejściami ciągłymi.

1. Granica termodynamiczna

Interesować nas teraz będą zjawiska zachodzące wokół punktu krytycznego, a zgodnie z klasyfikacją Fishera punkt taki jest punktem nieanalityczności potencjału termodynamicznego. Oznacza to, że w otoczeniu tego punktu potencjału nie można rozłożyć w szereg potęgowy. Jak wiadomo jednak energia swobodna Helmholtza (jeden z potencjałów) dana jest przez sumę stanów

$$F = -k_B T \ln Z(T, V, N),$$

gdzie $Z(T, V, N)$ dane jest w przypadku klasycznym przez

$$Z(T, V, N) = \int e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} d\Gamma, \qquad d\Gamma = \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}},$$

a w kwantowym

$$Z(T, V, N) = Tr e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

Jednak dla skończonego obszaru V wyrażenie podcałkowe w $Z(T, V, N)$ jest ograniczoną i analityczną funkcją temperatury (β). Podobnie ślad jest bezwzględnie zbieżną sumą eksponent. Stąd F jest funkcją analityczną i nie możemy mieć w ogóle ciągłego przejścia fazowego. Aby móc opisać ciągłe przejścia fazowe w ramach fizyki statystycznej trzeba zrezygnować z założenia o skończoności obszaru V. Chcemy jednak utrzymać takie same warunki fizyczne, a więc np. gęstość cząstek. Dokonujemy więc przejścia granicznego do tzw **granicy termodynamicznej**, tzn $N \to \infty, V \to \infty$, ale tak aby gęstość była stała, tzn $\rho = N/V = const$. Można pokazać, że przy pewnych dość ogólnych założeniach odnośnie kształtu obszaru Ω ograniczającego objętość V, granica termodynamiczna istnieje oraz energia swobodna liczona z którymkolwiek z rozkładów kanonicznych daje ten sam wynik.

Aby zauważyć, że granica termodynamiczna może doprowadzić do nieanalityczności energii swobodnej rozpatrzmy następujący przykład. Typowa suma stanów ma postać

$$Z_N(\beta) = e^{NK(\beta)} ch\left(N\epsilon(\beta - \beta^*)\right),$$

gdzie β mająca sens temperatury, to zmienna, natomiast ϵ, β^* są ustalone. Zera funkcji $Z_N(\beta)$ dane są przez

$$\beta_r = \beta^* \pm (2r+1)\frac{i\pi}{N\epsilon}, \qquad (r = 0, 1, 2...)$$

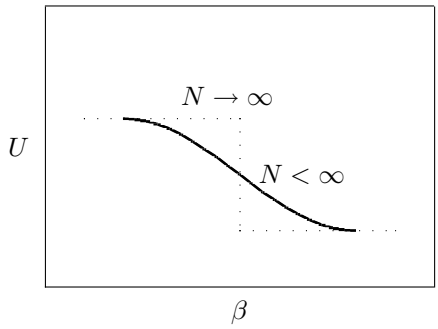
i leżą wzdłuż linii równoległej do osi części urojonej β i przecinającej rzeczywistą oś β w punkcie β^*. Dla $N < \infty$ zero takie nie musi wypaść na przecięciu tej linii z osią rzeczywistą. Natomiast dla $N \to \infty$ zera zapełniają całą linię z jednakową gęstością i na pewno jedno wypadnie na osi rzeczywistej. Obliczmy $\ln Z_N$ na cząstkę

$$N^{-1} \ln Z_N(\beta) = K(\beta) + N^{-1} \ln ch\left(N\epsilon(\beta - \beta^*)\right),$$

a stąd energia na cząstkę

$$u(\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(N^{-1} \ln Z_N(\beta)\right) = -K'(\beta) - \epsilon\, th\left(N\epsilon(\beta - \beta^*)\right).$$

Tak długo jak długo N jest skończone, $u(\beta)$ jest analityczną funkcją β.



Rysunek 4. Wpływ granicy termodynamicznej na zachowanie funkcji.

Jeżeli jednak przejdziemy do granicy $N \to \infty$, przebieg funkcji w otoczeniu $\beta = \beta^*$ bardzo się zmienia i funkcja staje się nieciągła:

$$\lim_{N\to\infty} u(\beta) = -K'(\beta) - \epsilon, \qquad \text{jeżeli} \qquad \beta > \beta^*,$$

$$\lim_{N\to\infty} u(\beta) = -K'(\beta) + \epsilon, \qquad \text{jeżeli} \qquad \beta < \beta^*,$$

Punkt $\beta = \beta^*$ nazwiemy punktem przejścia fazowego, bowiem energia ma tu skok o 2ϵ. W rzeczywistych układach fizycznych nie obserwujemy nieskończoności, ale bardzo ostre maksimum, co związane jest z tym, że układy te nie są nieskończone, choć zawierają bardzo dużą liczbę cząstek (N rzędu 10^{23}). Aby otrzymać w teorii przejście fazowe należy przejść do granicy termodynamicznej.

2. Przykład zastosowania fizyki statystycznej

Pokażemy teraz w jaki sposób można opisać teoretycznie realną substancję, tzn znaleźć sumę stanów, a następnie takie wielkości mierzalne w doświadczeniu jak ciepło właściwe, magnetyzacja itd. Zrobimy to na przykładzie ferromagnetyka. Cechą charakterystyczną ferromagnetyka jest występowanie, poniżej temperatury Curie, uporządkowania magnetycznego. Najbardziej znanymi przykładami ferromagnetyków są żelazo, nikiel czy kobalt. Przyczyną (konieczną) powstawania w tych pierwiastkach ferromagnetyzmu jest istnienie niezapełnionych wewnętrznych powłok elektronowych. Oddziaływanie tych elektronów prowadzi do uporządkowania w układzie wypadkowych momentów magnetycznych i powstania momentu wypadkowego dla całego układu. Przyjmijmy dalej, że w interesującym nas układzie elektrony są w zasadzie zlokalizowane wokół atomów, co odpowiada raczej izolatorom niż przewodnikom. Wypadkowe momenty magnetyczne atomów (ich spiny) oddziałują między sobą siłami, które na ogół zmniejszają się wraz z odległością pomiędzy atomami i które mogą mieć różną wartość dla różnych składowych wektora spinu. Tak więc generalnie na podstawie danych doświadczalnych mamy następujące wiadomości o ferromagnetyku, który będziemy chcieli opisać teoretycznie.

(1) Znane sa atomy z jakich zbudowany jest układ,
(2) znane sa konfiguracje niezapełnionych wewnętrznych powłok, czyli wartości spinu,
(3) znane są oddziaływania (ich typ i zasięg) pomiędzy spinami,
(4) znane są siły zewnętrzne działające na układ

Na podstawie tych informacji można próbować napisać hamiltonian takiego układu. Okazuje się jednak, że na to aby to zrobić, konieczne są pewne uproszczenia. Przyjmijmy, że kryształ jaki opisujemy jest idealny, tzn składa się z N identycznych atomów rozłożonych w węzłach regularnej sieci krystalicznej, bez żadnych zniekształceń. Istniejące oddziaływania pomiędzy elektronami niezapełnionych powłok i elektronami przewodnictwa uważamy za pomijalnie małe. Przyjmijmy dalej, co jest już uproszczeniem typu rachunkowego, że każdy atom magnetyczny ma tylko jeden elektron „odpowiedzialny" za magnetyzm i że jest to elektron w stanie s. Możliwe są więc dwa rzuty wektora spinu na oś kwantowania – $\pm 1/2$. Aby utworzyć hamiltonian dla takiego układu, zacznijmy od podejścia całkiem ogólnego, czyli zapiszmy hamiltonian jako szereg potęgowy operatorów spinu

$$\mathcal{H} = G_0 + \sum G^{\alpha}(j) S_j^{\alpha} + \sum G^{\alpha\beta}(j,k) S_j^{\alpha} S_k^{\beta} + G^{\alpha\beta\gamma}(j,k,l) S_j^{\alpha} S_k^{\beta} S_l^{\gamma} + ... \tag{5.1}$$

gdzie sumuje się zarówno po wskaźnikach sieci (j,k,l = 1,2,...,N) jak też i składowych kartezjańskich operatorów spinu ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$). Wielkości G są na razie nieznanymi funkcjami. Ze względu na reguły komutacji dla operatorów spinu $S = 1/2$, bierzemy pod uwagę tylko różne węzły, co oznacza, że wszystkie operatory w równaniu (5.1) komutują. Ponieważ hamiltonian jest operatorem samosprzężonym, więc funkcje G sa rzeczywiste. Siły działające pomiędzy elektronami mają charakter elektrostatyczny, nie zależą więc od orientacji spinów, czyli hamiltonian musi być niezmienniczy przy obrocie spinów, stąd kolejne człony w rozwinięciu muszą być skalarami, czyli zawierać parzystą liczbę operatorów. Możemy wobec tego zapisać (5.1) w postaci

$$\mathcal{H} = G_0 + \sum G(j,k) \vec{S}_j \vec{S}_k + \mathcal{O}(S_j^{\alpha} S_k^{\beta} S_l^{\gamma} S_m^{\delta}) \tag{5.2}$$

Dokonajmy teraz kolejnego uproszczenia ograniczając się do wyrazów drugiego rzędu i wprowadźmy zsymetryzowany współczynnik określający siłę oddziaływania pomiędzy elektronami, zwany *całką wymiany*

$$J(j,k) = -G(j.k) - G(k,j).$$

W efekcie nasz hamiltonian ma teraz postać

$$\mathcal{H} = G_0 - \frac{1}{2} \sum J(j.k) \vec{S}_j \vec{S}_k. \tag{5.3}$$

Całka wymiany dla sieci regularnych (translacyjnie niezmienniczych) ma tę własność, że jej wartość zależy tylko od odległości pomiędzy oddziałującymi atomami, nie zależy natomiast od kierunku w sieci, tzn $J(j,k) = J(|j-k|)$. Wartość całki wymiany należy wprowadzić do teorii z zewnątrz, z rozważań fenomenologicznych. W wielu przypadkach na układ magnetyczny działa także zewnętrzne pole magnetyczne $\vec{H}$. Możemy to uwzględnić w hamiltonianie dodając dodatkowy wyraz opisujący to oddziaływanie. Zgodnie z zasadą, że ma to być skalar możemy napisać

$$\mathcal{H} = G_0 - \frac{1}{2}\sum J(j,k)\vec{S_j}\vec{S_k} + \sum \vec{H}\vec{S_j}. \tag{5.4}$$

Otrzymany hamiltonian (5.4) znany jest jako **hamiltonian Heisenberga**. Niestety, nie umiemy dotąd rozwiązać w sposób ścisły modelu opisanego przez hamiltonian Heisenberga. Mamy dwie możliwości – albo dalej upraszczać model, albo Zastosować którąś z technik przybliżonych. W pierwszym przypadku możemy zastąpić hamiltonian Heisenberga hamiltonianem Isinga, czyli przyjąć, że oddziaływanie pomiędzy wektorami spinu jest skrajnie anizotropowe - oddziałują tylko jedne składowe (np z-owe). W drugim przypadku możemy zastosować np przybliżenie pola molekularnego. Które z tych rozwiązań wybrać, zależy od tego jaki materiał ferromagnetyczny rozpatrujemy. Jeżeli wiadomo, że oddziaływania nie mają tak anizotropowego charakteru, rozsądniej będzie zastosować techniki przybliżone, w przeciwnym przypadku można skorzystać z hamiltonianu Isinga. Jeżeli mamy do czynienia z układem 3D, wówczas i tak musimy wykorzystać techniki przybliżone, ponieważ nawet dla modelu Isinga nie jest znane rozwiązanie ścisłe w 3D. Teraz można sobie oczywiście zadać pytanie, czy po tak dużej liczbie upraszczających założeń ostateczny hamiltonian może opisać w sposób poprawny wyjściowy, rzeczywisty ferromagnetyk. Odpowiedź zależeć będzie od tego jakiego opisu się spodziewamy; jeżeli chcemy zdobyć ogólne informacje o tym jak nasz układ będzie się zmieniał np przy zmianie temperatury, to niewątpliwie uda się nam znaleźć odpowiednią technikę przybliżoną, która da nam poprawną odpowiedź. Im bardziej szczegółowy ma być opis, tym trudniej będzie uzyskać prawidłowe rozwiązanie.

Zastosujmy najprostsze przybliżenie, znane w literaturze jako **przybliżenie pola molekularnego - MFA**. Polega ono na tym aby w najprostszy sposób usunąć główną przyczynę trudności obliczeniowych(lecz jednocześnie źródło nietrywialnych zachowań), czyli fakt, że spiny oddziałują. Twórca tej metody, Pierre Weiss zapostulował aby to oddziaływanie pomiędzy wieloma spinami zastąpić oddziaływaniem każdego spinu z pewnym efektywnym polem H_{ef}, które przyjął, że jest proporcjonalne do magnetyzacji

$$H_{ef} = \gamma M$$

i ma taki sam kierunek jak ona, jest więc skalarem. γ jest współczynnikiem proporcjonalnym do kwadratu temperatury. Hamiltonian w przybliżeniu pola molekularnego ma postać

$$\mathcal{H}_{MFA} = \sum \mathcal{H}_i, \tag{5.5}$$

gdzie

$$\mathcal{H}_i = (H + H_{ef}).$$

Wartościami własnymi (5.5) są $E = \pm 1/2H$, a więc suma stanów

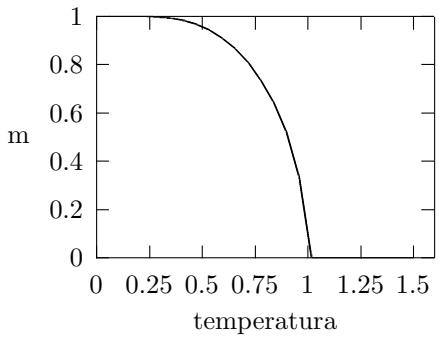
$$Z = \exp(\frac{\beta H}{2}) + \exp(-\frac{\beta H}{2}) = 2\cosh(\frac{\beta H}{2}). \tag{5.6}$$

Stąd wyrażenie dla magnetyzacji $M = N < S^z >$, lub, co jest częściej używane, magnetyzacji na węzeł, $m = M/N$,

$$m =< S^z >= \frac{TrS^z e^{-\beta\mathcal{H}_{MFA}}}{Tre^{-\beta\mathcal{H}_{MFA}}} = \frac{1}{2}\tanh(\frac{\beta\gamma H}{2}) = \frac{1}{2}\tanh(\frac{\beta m}{2}). \tag{5.7}$$

Otrzymaliśmy więc równanie przestępne dla magnetyzacji, które można rozwiązać bądź graficznie bądź numerycznie.

Zgodność zależności otrzymanej z tej teorii z rzeczywistymi wykresami doświadczalnymi jest dobra, aczkolwiek nie jest już tak np dla przypadku ciepła właściwego, kiedy aby otrzymać poprawne wykresy należy zastosować bardziej dokładną teorię.



Rysunek 5. Magnetyzacja wyznaczona w przybliżeniu pola molekularnego.