Wydział Fizyki • Uniwersytet Warszawski

Fizyka statystyczna A

Spis treści

1 Termodynamika **1**
- 1.1 Opis termodynamiczny . . . 1
  - 1.1.1 Zasady termodynamiki . . . 3
  - 1.1.2 Entropia jako funkcja wklęsła . . . 5
- 1.2 Potencjały termodynamiczne . . . 6
  - 1.2.1 Gaz doskonały . . . 10
  - 1.2.2 Gaz van der Waalsa . . . 10

2 Fizyka statystyczna **12**
- 2.1 Prawdopodobieństwo . . . 12
- 2.2 Mechanika klasyczna . . . 14
  - 2.2.1 Przestrzeń fazowa . . . 14
- 2.3 Entropia statystyczna i zasada maksimum . . . 15
- 2.4 Zespoły równowagowe . . . 16
  - 2.4.1 Mikrokanoniczny . . . 16
  - 2.4.2 Kanoniczny . . . 16
  - 2.4.3 Wielki kanoniczny . . . 17
  - 2.4.4 Fluktuacje i równoważność zespołów . . . 18
  - 2.4.5 Mikroskopowe znaczenie pracy, ciepła i ciśnienia . . . 19
- 2.5 Klasyczny gaz doskonały i rozkład Maxwella . . . 19
  - 2.5.1 Trzy zespoły dla tego samego modelu . . . 19
  - 2.5.2 Rozkład prędkości i szybkości . . . 20
  - 2.5.3 Ekwipartycja i granice opisu klasycznego . . . 21
- 2.6 Opis kwantowy . . . 21
  - 2.6.1 Entropia i podukłady . . . 22
  - 2.6.2 Kwantowe zespoły równowagi . . . 22
- 2.7 Bozony i fermiony . . . 22
  - 2.7.1 Promieniowanie elektromagnetyczne i gaz fotonów . . . 22
  - 2.7.2 Idealny gaz Bosego . . . 25
  - 2.7.3 Idealny gaz Fermiego . . . 29
- 2.8 Mieszaniny i równowaga chemiczna . . . 30
  - 2.8.1 Entropia mieszania i paradoks Gibbsa . . . 31
  - 2.8.2 Reakcje chemiczne . . . 31
- 2.9 Drgania kryształów i model Debye'a . . . 32
  - 2.9.1 Przybliżenie harmoniczne i mody normalne . . . 32
  - 2.9.2 Fonony i energia swobodna . . . 33
  - 2.9.3 Gęstość częstości i prawo T^3 . . . 34
  - 2.9.4 Wychylenia atomów i ograniczenia kryterium Lindemanna . . . 35
  - 2.9.5 Sieć odwrotna i twierdzenie Blocha . . . 35

Przewodnik po literaturze **36**

Bibliografia **38**

Rozdział 1

Termodynamika

1.1 Opis termodynamiczny

Układ termodynamiczny jest makroskopowym fragmentem materii, którego stan równowagi opisujemy niewielką liczbą parametrów. Nie śledzimy osobno ruchu wszystkich cząstek. Parametry dobieramy do więzów oraz do dozwolonych sposobów wymiany energii i materii.

Konwencje. W całych notatkach N oznacza *liczbę cząstek*, $\nu = N/N_A$ – ilość substancji w molach, $n = N/V$ – koncentrację, a $v = V/N$ – objętość na cząstkę. Potencjał chemiczny μ ma jednostkę energii na cząstkę; molowy potencjał wynosi $N_A\mu$. C_V, C_p są pojemnościami cieplnymi całego układu, a $c_V = C_V/N$, $c_p = C_p/N$ – pojemnościami na cząstkę. Symbol H oznacza entalpię w termodynamice, a funkcję lub operator Hamiltona w mechanice; kontekst będzie to rozróżniał.

Wielkości *ekstensywne*, np. energia wewnętrzna U, objętość V, liczby cząstek N (N_a dla składnika a) i entropia S, skalują się proporcjonalnie do rozmiaru układu. Całkowity moment magnetyczny jest ekstensywny, a magnetyzacja, czyli moment na jednostkę objętości, intensywna. Sama ekstensywność *nie oznacza* zachowania w czasie, natomiast analiza procesów i stanów równowagowych często odwołuje się do wielkości globalnie zachowanych, U, V, N, itp.

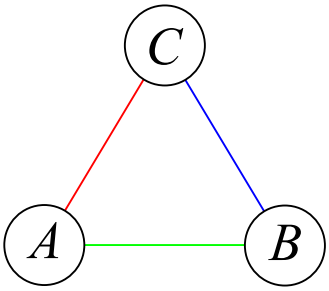
Dla słabo oddziałujących makroskopowych podukładów

$$U \simeq U_1 + \cdots + U_r, \qquad S \simeq S_1 + \cdots + S_r.$$

Zaniedbujemy tutaj wkłady powierzchniowe i energię oddziaływania między podukładami. Takie przybliżenie staje się dobre w granicy termodynamicznej dla zwykłych układów z oddziaływaniami krótkiego zasięgu. Nie stosujemy go bez uzasadnienia np. do układów grawitacyjnych. W układzie *jednorodnym* makroskopowe podukłady mają takie same gęstości, np. $U_i/V_i = U/V$. Nie dzielimy ich przy tym na dowolnie małe obszary, w których opis termodynamiczny przestałby obowiązywać.

Wielkości *intensywne*, takie jak T, p, μ i n, są zasadniczo określone w układach jednorodnych, nie zmieniają się przy takim skalowaniu. Układ niejednorodny może wymagać opisu lokalnymi polami, np. $n(\vec{r})$ w polu grawitacyjnym. Układ może zmieniać się w czasie (czas jest umowny może być dyskretny albo ciągły, ale jednoznacznie uporządkowany). Zmiany wielkości ekstensywnych globalnie zachowanych pomiędzy podukładami są możliwe lub zabronione, poprzez stosowanie odpowiednich ścianek/blokad. W układzie jednorodnym zasadniczo ścianek nie ma, lub są wirtualne (nie ograniczają zmian).

Funkcja stanu zależy od aktualnego stanu, a nie od drogi jego przygotowania. Ciepło i praca nie są funkcjami stanu.



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

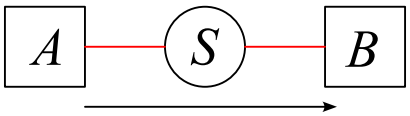
Całkowita energia układu izolowanego jest zachowana; może obejmować zarówno U, jak i energię makroskopowego ruchu oraz pól zewnętrznych. Liczby cząstek poszczególnych substancji są zachowane tylko wtedy, gdy nie zachodzą reakcje zmieniające te liczby. Objętość jest ustalona przez sztywne zewnętrzne ścianki, a nie przez uniwersalne prawo zachowania. Całkowity moment magnetyczny nie jest ogólnie stałą ruchu.

Dozwolona wymiana	Tak	Nie
Ciepło	ścianka diatermiczna	adiabatyczna
Zmiana objętości	ruchoma	nieruchoma
Materia	przepuszczalna	nieprzepuszczalna

Ścianka adiabatyczna blokuje *ciepło*, ale niekoniecznie pracę: ruchomy tłok adiabatyczny może zmieniać energię układu. Ścianka izolująca uniemożliwia wymianę energii i materii. Rodzaj ścianek określa dopuszczalne zmiany parametrów (rys. 1.1).

Układ *izolowany* nie wymienia z otoczeniem energii ani materii; *zamknięty* nie wymienia materii, lecz może wymieniać energię; *otwarty* może wymieniać obie. Skończoność układu nie oznacza izolacji, jednak możemy przyjąc. że istnieje globalny układ izolowany, którego podukład badamy. *Rezerwuar* idealizujemy jako układ jednorodny tak duży (paramerty ekstensywne dąsą do nieskończoności, a intensywne są stałe), że wymiana z badanym podukładem nie zmienia zauważalnie jego parametrów intensywnych T, p lub μ. Jest to granica opisu skończonego układu z zachowaniem energii, a nie wyjątek od pierwszej zasady.

Stan *stacjonarny* nie zmienia się makroskopowo w czasie. Stan *równowagi termodynamicznej* jest stabilny wobec dopuszczalnych zmian, a w przypadku rezerwuarów nie wykazuje makroskopowych przepływów wywołanych różnicami parametrów intensywnych. Sam brak zmian w czasie nie wystarcza do stwierdzenia równowagi: możliwe są stany metatrwałe, układy z dodatkowymi więzami i nierównowagowe stany stacjonarne, wymagające różnych rezerwuarów.



Rysunek 1.2: Podukład S między rezerwuarami o różnych temperaturach może być stacjonarny mimo przepływu ciepła. Skończone rezerwuary z czasem zmieniają temperaturę; istnienie i czas relaksacji całości wymagają osobnego uzasadnienia.

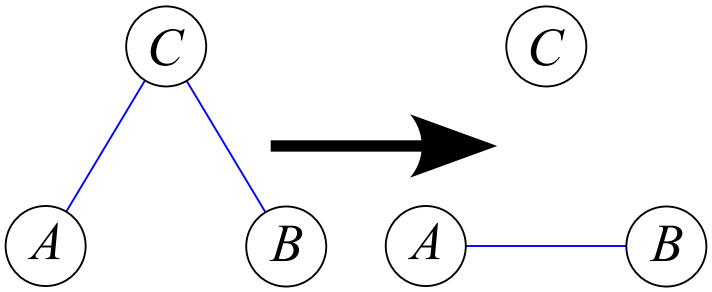
Proces *kwazistatyczny* przebiega tak wolno, że układ przechodzi przez stany wewnętrznej równowagi. Proces *odwracalny* można odwrócić bez pozostawienia zmian w układzie *i otoczeniu*. Kwazistatyczność jest warunkiem potrzebnym w standardowym opisie procesu odwracalnego, ale nie wystarcza: np. tarcie powoduje produkcję entropii nawet przy bardzo powolnym ruchu. Powolny wypływ przez otwór także nie jest przykładem procesu odwracalnego.

1.1.1 Zasady termodynamiki

Literatura: Callen [1]; Kardar [2, rozdz. 1].

1.1.1.1 Zerowa

Jeśli układy A i B są osobno w równowadze termicznej z C, to są w równowadze termicznej także ze sobą. Ta przechodniość uzasadnia wprowadzenie temperatury empirycznej i konstrukcję termometru.



Rysunek 1.3: Przechodniość równowagi termicznej; niebieskie połączenia oznaczają kontakt diatermiczny bez wymiany materii i pracy.

1.1.1.2 Pierwsza

Dla układu zamkniętego, po wydzieleniu energii jego makroskopowego ruchu,

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

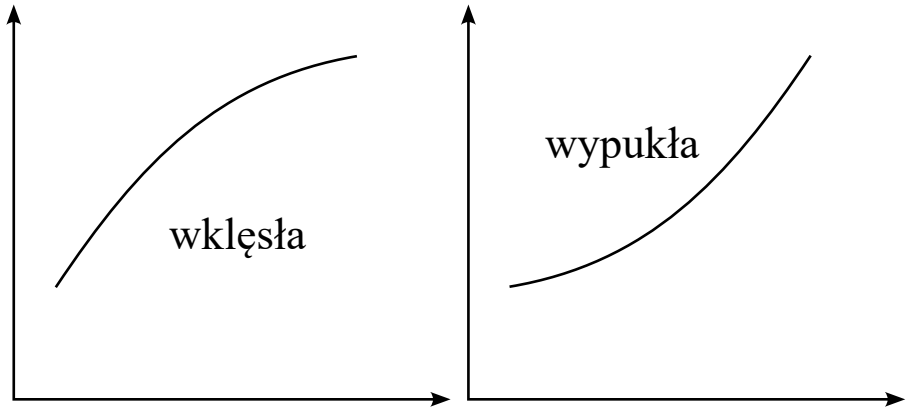
Przyjmujemy $\delta Q > 0$ dla ciepła dostarczanego do układu i $\delta W > 0$ dla pracy *nad* układem. Praca objętościowa wynosi $\delta W = -p_{\text{zew}}\, dV$; w procesie mechanicznie odwracalnym możemy zastąpić p_{zew} przez ciśnienie układu p. Symbole $\delta Q, \delta W$ podkreślają zależność od drogi. Suma ciepeł wymienionych wewnątrz izolowanej całości jest zerowa, jeśli pomijamy magazynowanie energii w ściankach. Dla układów otwartych trzeba dodatkowo uwzględnić energię przenoszoną z materią.

1.1.1.3 Druga

Entropia $S(U, V, N, \ldots)$ jest funkcją stanu. Dla izolowanego układu makroskopowego nie maleje w procesie spontanicznym, a stan stabilnej równowagi maksymalizuje ją przy zadanych więzach. Addytywność przyjmujemy z zastrzeżeniami omówionymi wyżej. Różniczkowalność potencjałów może zawodzić na granicach faz i w punktach krytycznych.

Dla $U_A + U_B = U$ maksimum $S_A(U_A) + S_B(U_B)$ daje

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A,N_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B,N_B}.$$



Rysunek 1.4: Funkcja wklęsła i wypukła

Indeksy A, B oznaczają tu podukłady (nie stałą Avogadra). Definiujemy temperaturę termodynamiczną przez

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}.$$

Analogiczne wariacje V i N prowadzą do równości p/T i μ/T między podukładami, jeśli odpowiednia wymiana jest dozwolona.

W procesie odwracalnym $\delta Q_{\text{odwr}} = T\,dS$. Sama kwazistatyczność nie daje tej równości. Dla układu zamkniętego wymieniającego ciepło przez granicę o temperaturze T_b bilans entropii ma postać

$$dS = \frac{\delta Q}{T_b} + d_i S, \qquad d_i S \geq 0.$$

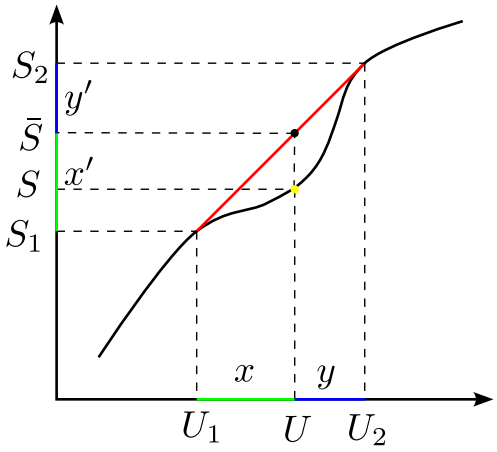
Przy kilku kontaktach cieplnych sumujemy odpowiednie wyrazy $\delta Q_j / T_{b,j}$.

1.1.1.4 Trzecia

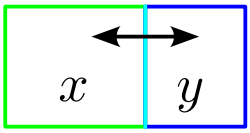
W sformułowaniu Nernsta różnice entropii stanów równowagi połączonych odwracalną przemianą izotermiczną zanikają przy $T \to 0^+$, przy odpowiednich założeniach o układzie. Dla niezdegenerowanego stanu podstawowego standardowa normalizacja kwantowa daje $S \to 0$. Degeneracja g_0 może dawać $S(0) = k_B \ln g_0$; makroskopowa degeneracja lub zamrożony nieporządek wymagają ostrożności. Nierówność $S \geq 0$ nie jest sama w sobie trzecią zasadą. Nieosiągalność $T = 0$ w skończonej procedurze jest osobnym, choć powiązanym sformułowaniem.

1.1.1.5 Ujemne temperatury

Dla typowych gazów o nieograniczonej od góry energii kinetycznej normalizowalny rozkład kanoniczny wymaga $T > 0$. W układach z odpowiednio ograniczonym widmem i malejącą entropią w pewnym zakresie energii możliwa jest temperatura ujemna: $\partial S/\partial U < 0$. Sama górna granica energii nie wystarcza. Stan o $T < 0$ oddaje ciepło układowi o $T > 0$; nie jest więc „zimniejszy od zera absolutnego”. Dalsza zwykła termodynamika gazów w tych notatkach zakłada $T > 0$.



Rysunek 1.5: Entropia jako funkcja energii. Gdy jednorodna gałąź nie jest wklęsła, rozdzielenie na podukłady 2 i 1 w proporcji $x : y$ może zwiększyć entropię: $\bar{S} > S$.



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

1.1.2 Entropia jako funkcja wklęsła

Dla układów jednorodnych, entropia równowagowa jest *łącznie wklęsła*:

$$S(\lambda X + (1-\lambda)Y) \geq \lambda S(X) + (1-\lambda)S(Y), \quad 0 \leq \lambda \leq 1.$$

Dla gładkiej funkcji jednej zmiennej oznacza to $S'' \leq 0$, niekoniecznie $S'' < 0$. W wielu wymiarach hesjan jest ujemnie *półokreślony*; wyraz „dodatnio" odpowiada funkcji wypukłej. Jednorodność pierwszego stopnia wymusza zerowy kierunek hesjanu związany ze skalowaniem układu.

Przypuśćmy, że S nie zawsze jest wklęsła, Rys. 1.5. Wtedy istnieje *cięciwa* łącząca (U_1, S_1) i (U_2, S_2), która na pewnym odcinku leży powyżej wykresu (dla ustalonych V, N). Wspólna styczna pojawia się dopiero po wybraniu odpowiednich punktów współistnienia; nie wynika z samego niewklęsłego kształtu. Niech $x = U - U_1$, $y = U_2 - U$. Możemy zapisać

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

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

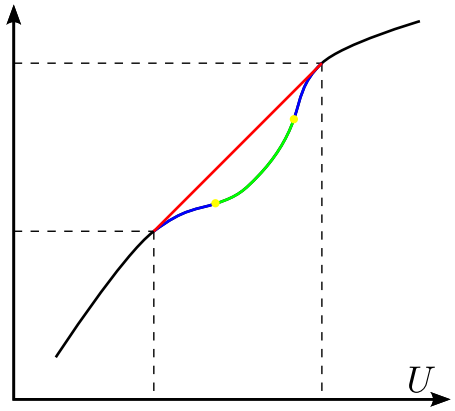
$$U_x = U \frac{x}{x+y}, \; U_y = U \frac{y}{x+y}$$

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

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

Wtedy entropie podukładów są równe

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



Rysunek 1.7: Stany metatrwałe pojawiają się poniżej odcinka równowagi fazowej (czerwony) jako lokalnie wklęsłe fragmenty wykresu (niebieskie). Za punktami przegięcia (żółte) gałąź jest lokalnie niestabilna (zielona), a nie stabilnym jednorodnym stanem równowagi.

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

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

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

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

Argument należy zastosować do dowolnych łącznych zmian (U, V, N), a nie tylko do każdej osi z osobna. Otrzymujemy wklęsłość entropii równowagowej. Dla $T > 0$ odpowiada jej wypukłość $U(S, V, N)$. Metatrwała gałąź jednorodna nie musi realizować globalnego maksimum entropii.

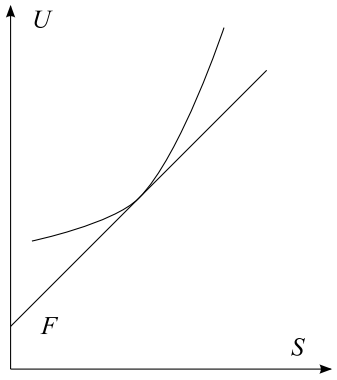
1.2 Potencjały termodynamiczne

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

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

gdzie mamy temperaturę

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



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

ciśnienie

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

i potencjał chemiczny

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

Na mocy ekstensywności

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

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

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

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

Okazuje się że wygodnie w termodynamice posługiwać się innymi funkcjami, potencjałami termodynamicznymi, które otrzymuje się poprzez transformację Legendre'a. Transformacja Legendre'a polega na zastąpieniu zmiennej (tu ekstensywnej) przez pochodną funkcji po niej (intensywną) i odjęciu ich iloczynu. Zwykłe odwrócenie zależności pochodnej wymaga lokalnej odwracalności; sama nieostra wypukłość nie wystarcza, patrz Rys. 1.8. Trabsformacja zmienia wypukłość względem parametrów ekstensywnych na wsklęsłość względem odpowiednich parametrów intensywnych.

- energia swobodna Helmholtza

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

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

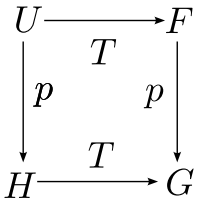
  $$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- entalpia

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

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

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



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

- energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna)

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

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

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

a także $G = \mu N$.

- wielki potencjał termodynamiczny

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

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

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

oraz $\Omega = -pV$

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

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

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

a potencjały są podobne,

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

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

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

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

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

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

Spełniona jest także relacja

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

Przy odpowiedniej regularności i wypukłości można odwrócić transformację Legendre'a. Na przykład $U = F + ST$, $S = -\partial F/\partial T$. Dlatego potencjały termodynamiczne jako transformacje Legendre'a są związkami podstawowymi.

Relacje Eulera $U = TS - pV + \mu N$, $G = \mu N$ oraz $\Omega = -pV$ dotyczą układu ekstensywnego bez pominiętych dodatkowych zmiennych pracy, np. powierzchni lub pól. Dla mieszaniny μN zastępujemy przez $\sum_a \mu_a N_a$. Na odcinkach współistnienia faz nie ma jednoznacznego odwzorowania między wszystkimi zmiennymi intensywnymi i ekstensywnymi.

Uzupełnienie. Relacja Gibbsa–Duhema i tożsamości Maxwella. Różniczkowanie relacji Eulera i porównanie z dU daje

$$S\,dT - V\,dp + N\,d\mu = 0. \tag{1.1}$$

Parametry T, p, μ czystej fazy nie są zatem niezależne. Równość pochodnych mieszanych potencjałów prowadzi przy stałym N do

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \tag{1.2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}. \tag{1.3}$$

Przykładowo $F_{TV} = F_{VT}$ daje $-S_V = -p_T$. Wybór potencjału o odpowiednich zmiennych naturalnych jest bezpieczniejszy niż zapamiętywanie znaków.

Uzupełnienie. Dlaczego energia swobodna? Dla podukładu w kontakcie z termostatem T_0, o ustalonych V, N, łączna zmiana entropii jest $\Delta S_{\mathrm{tot}} = \Delta S - \Delta U/T_0 \geq 0$. Jeśli $T = T_0$ jest stałą temperurą w całym układzie to $\Delta S_{\mathrm{tot}} = -\Delta(F/T)$ dla podukładu. Analiza układu w kontakcie z rezeruwarem o stałej temperaturze/ciśnieniu oddaje praktyczne sytuacje gdzie procesy termodynamicznie łatwiej realizować np. w warunkach atmosferycznych niż w hermetycznym zbiorniku. Pojemność cieplna opisuje odpowiedź przy określonych więzach:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}.$$

W procesie odwracalnym można pisać $C_x = \delta Q_{\mathrm{odwr}}/dT$ przy podanych więzach. Ciepło właściwe masowe to C/M, a molowe to C/ν; nie utożsamiamy ich z C. Definiujemy

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}, \quad \alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}.$$

κ_S jest ściśliwością izentropową; proces adiabatyczny jest izentropowy tylko wtedy, gdy nie produkuje entropii.

Uzupełnienie. Dla stabilnej zwykłej fazy addytywnej przy $T > 0$ mamy $C_V \geq 0$ i $\kappa_T \geq 0$, a w obszarze regularnym

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T}, \qquad \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \tag{1.4}$$

Pierwszą tożsamość otrzymujemy z

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} dV, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\alpha_p}{\kappa_T}.$$

Zakładamy istnienie pochodnych i niezerowe mianowniki; w punkcie krytycznym wymagane są granice. Dodatnia pojemność cieplna nie jest uniwersalnym twierdzeniem o wszystkich nieaddytywnych układach izolowanych.

1.2.1 Gaz doskonały

Dla klasycznego gazu doskonałego

$$pV = Nk_BT = \nu RT, \qquad R = N_Ak_B.$$

Stałe SI mają dokładne wartości $N_A = 6{,}02214076 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ oraz $k_B = 1{,}380649 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K}^{-1}$ [10]. Równanie stanu wraz z tożsamością Maxwella daje $S = Nk_B \ln(v/v_0) + Nf(U/N)$, z odpowiednią funkcją f. Przy stałym c_V możemy zapisać

$$U = N(c_VT + u_0), \qquad S = N\left[c_V \ln\frac{T}{T_0} + k_B \ln\frac{v}{v_0} + s_0\right].$$

Argumenty logarytmów są bezwymiarowe. Dla gazu jednoatomowego $c_V = 3k_B/2$. Wartość $5k_B/2$ dla gazu dwuatomowego dotyczy zakresu, w którym rotacje są wzbudzone, a drgania wewnętrzne jeszcze zamrożone. Klasycznego wzoru na entropię nie wolno ekstrapolować do $T \to 0$: wcześniej zawodzą jego założenia (zob. rozdział o gazie klasycznym). Dla swobodnych nierelatywistycznych cząstek w trzech wymiarach, z energią $p^2/(2m)$ bez energii spoczynkowej, także kwantowo $pV = 2U/3$ w granicy objętościowej; samo to nie ustala pełnego równania stanu.

1.2.2 Gaz van der Waalsa

Przy konwencji $v = V/N$ (objętość na cząstkę)

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_BT, \qquad p = \frac{k_BT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \qquad v > b. \tag{1.5}$$

Parametry molowe są związane z tymi przez $a_{\mathrm{mol}} = N_A^2 a$, $b_{\mathrm{mol}} = N_A b$. Z tożsamości $(\partial U/\partial V)_{T,N} = T(\partial p/\partial T)_{V,N} - p$ otrzymujemy $U = Nf(T) - aN^2/V$. Przy $f(T) = c_VT + u_0$

$$S = N\left[c_V \ln\frac{T}{T_0} + k_B \ln\frac{v-b}{v_0} + s_0\right], \qquad T = \frac{U + aN^2/V - Nu_0}{Nc_V}. \tag{1.6}$$

Kluczowy jest tutaj czynnik $v - b$, nie v. Model jest przybliżonym opisem płynu, a nie dokładnym modelem mikroskopowym dowolnego gazu.

Warunki punktu krytycznego $p_v = p_{vv} = 0$ dają

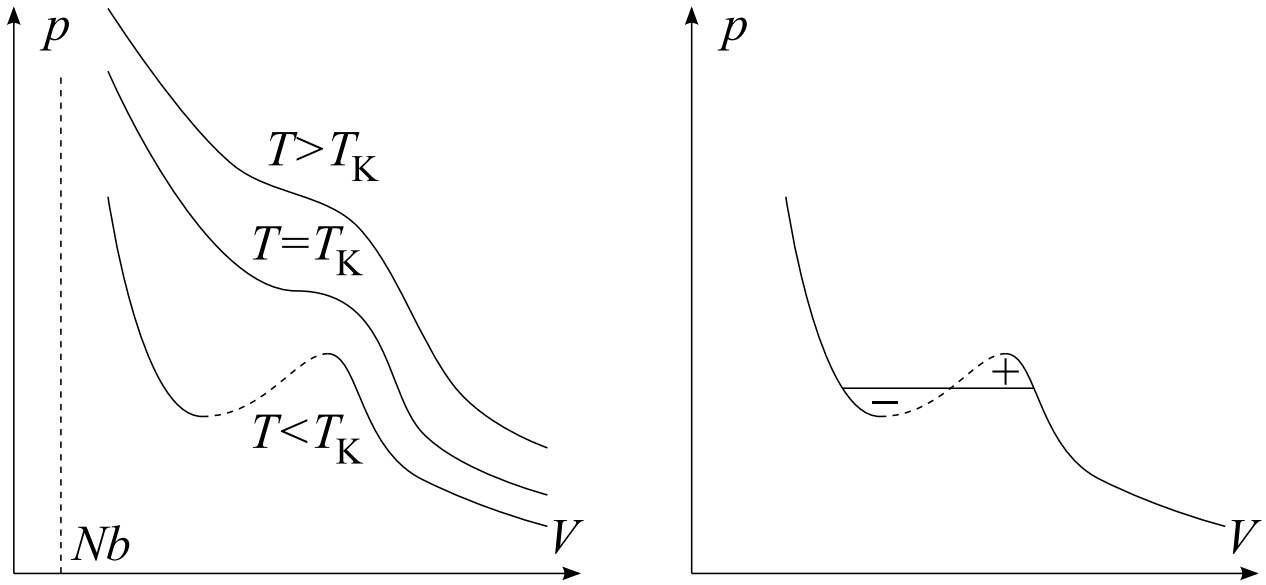
$$k_BT_K = \frac{8a}{27b}, \qquad p_K = \frac{a}{27b^2}, \qquad v_K = 3b.$$

Dla $T < T_K$ rosnący fragment izotermy ma $\kappa_T < 0$ i jest mechanicznie niestabilny. Granicę lokalnej stabilności określa *spinodala* $p_v = 0$. Granica globalnej równowagi fazowej, *binodala*, wynika z równości T, p, μ obu faz i nie jest na ogół spinodalą.

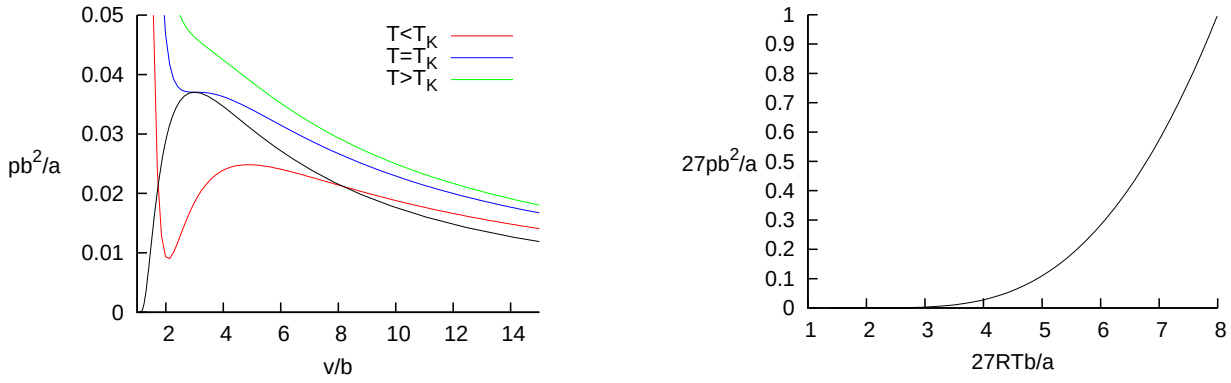
Przy stałym T, z relacji Gibbsa–Duhema $d\mu = v\,dp$. Dla dwóch faz o objętościach v_1, v_2 i ciśnieniu p_* warunek $\mu(v_2) = \mu(v_1)$ prowadzi do

$$0 = p_*(v_2 - v_1) - \int_{v_1}^{v_2} p(v,T)\,dv.$$

Jest to konstrukcja równych pól Maxwella. Części gałęzi pomiędzy binodalą a spinodalą mogą opisywać stany metatrwałe. Parametryczny opis binodali podaje Lekner [8].



Rysunek 1.10: Izotermy van der Waalsa i konstrukcja Maxwella. Rosnąca część krzywej nie jest stabilną jednorodną fazą; poziomy odcinek przedstawia równowagową mieszaninę faz.



Rysunek 1.11: Izotermy i krzywa współistnienia modelu van der Waalsa. Na zachowanych osiach występuje molowe R: parametry a, b tych rysunków należy czytać jako $a_{\mathrm{mol}}, b_{\mathrm{mol}}$. Odpowiednie bezwymiarowe ilorazy są takie same jak w konwencji cząstkowej tekstu; T_K oznacza temperaturę krytyczną.

Rozdział 2

Fizyka statystyczna

2.1 Prawdopodobieństwo

Literatura: Kardar [2, rozdz. 2]. Prawdopodobieństwo jest miarą P na rodzinie zdarzeń $\mathcal{F}$ (sigma-algebrze podzbiorów przestrzeni $\mathcal{X}$). Spełnia $P(A) \geq 0$, $P(\mathcal{X}) = 1$, $P(\varnothing) = 0$ i przeliczalną addytywność dla zdarzeń rozłącznych. Zdarzenia A, B są niezależne, gdy $P(A \cap B) = P(A)P(B)$. Zmienna losowa $X : \mathcal{X} \to \mathbb{R}$ jest funkcją mierzalną. Jej dystrybuanta

$$F_X(x) = P(X \leq x)$$

jest niemalejąca i prawostronnie ciągła, $\lim_{h \downarrow 0} F_X(x+h) = F_X(x)$. Jeśli rozkład ma gęstość ρ, to $F_X(x) = \int_{-\infty}^{x} \rho(y)\, dy$. Nie każdy rozkład ma gęstość względem miary Lebesgue'a: dyskretne rozkłady opisujemy masami $p_j = P(X = x_j)$, a możliwe są także rozkłady mieszane.

Częstość wyników wielu niezależnych powtórzeń jest jedną z interpretacji prawdopodobieństwa. Niezależność nie należy jednak do jego definicji; w fizyce statystycznej korelacje między zmiennymi są często właśnie przedmiotem badania. Średnia (wartość oczekiwana, *expectation value*)

$$\bar{x} = \mathbb{E}[X] = \langle x \rangle = \sum_j x_j p_j \quad \text{lub} \quad \langle x \rangle = \int x \rho(x)\, dx.$$

Wariancja (odchylenie standardowe) to

$$\sigma^2 = \operatorname{Var} X = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

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

$$F_{X_1,X_2}(x_1, x_2) = P(X_1 \leq x_1, X_2 \leq x_2) = \int_{-\infty}^{x_1} dy_1 \int_{-\infty}^{x_2} dy_2\, \rho(y_1, y_2)$$

Suma $x = x_1 + x_2$ ma gęstość

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

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

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

Funkcja charakterystyczna

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

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

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

i drugi moment (nie kwadrat średniej)

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

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

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

Funkcja charakterystyczna zamienia splot na iloczyn, tj. dla $\rho = \rho_1 * \rho_2$ mamy $\chi(\lambda) = \chi_1(\lambda)\chi_2(\lambda)$. Dlatego średnia i wariancja dla sumy niezależnych zmiennych losowych, $X = \sum_i X_i$ się sumują

$$\bar{X} = \sum_i \bar{X},\ \operatorname{Var} X = \sigma_X^2 = \sum_i \sigma_i^2 = \sum \operatorname{Var} X_i$$

Najbardziej znane rozkłady:

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

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

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

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

Dla niezależnych zmiennych X_i o tym samym rozkładzie, *skończonej* średniej m i wariancji $0 < \sigma^2 < \infty$ centralne twierdzenie graniczne mówi, że

$$\frac{\sum_{i=1}^r X_i - rm}{\sqrt{r}} \xrightarrow[r\to\infty]{} \mathcal{N}(\sigma, 1).$$

Nie dotyczy ono automatycznie silnie skorelowanych zmiennych ani rozkładów o nieskończonej wariancji. Dla rozkładu normalnego $z = (x-\mu)/\sigma$ opisuje odchylenie w jednostkach odchylenia standardowego (rys. 2.1). Progi 3σ czy 5σ nie są uniwersalną regułą przyjmowania hipotez ani prawdopodobieństwem ich prawdziwości.

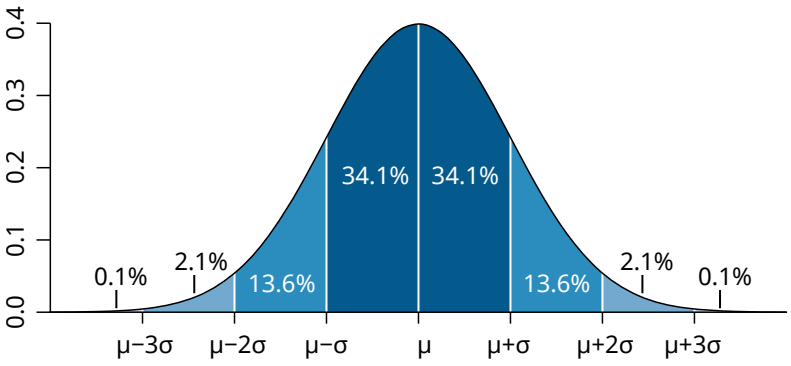
Uzupełnienie. Dwa rozkłady często pojawiające się przy liczeniu cząstek to

$$P(K = k) = \binom{r}{k} q^k (1-q)^{r-k}, \quad \langle K\rangle = rq, \quad \operatorname{Var} K = rq(1-q)$$

(rozkład dwumianowy) oraz jego granica $r \to \infty$, $rq \to \lambda$:

$$P(K = k) = e^{-\lambda}\frac{\lambda^k}{k!}, \quad \langle K\rangle = \operatorname{Var} K = \lambda$$

(rozkład Poissona). Korelacje opisuje kowariancja $\operatorname{Cov}(X, Y) = \langle XY\rangle - \langle X\rangle\langle Y\rangle$; $\operatorname{Var}(X + Y) = \operatorname{Var} X + \operatorname{Var} Y + 2\operatorname{Cov}(X, Y)$. Prawdopodobieństwo warunkowe dla $P(B) > 0$ wynosi $P(A \mid B) = P(A \cap B)/P(B)$.



Rysunek 2.1: rozkład normalny ze średnią μ i wariancją σ^2

2.2 Mechanika klasyczna

Klasyczny ruch opisują trajektorie, współrzędne jako funkcje czasu $q_i(t)$ $(i = 1, 2, \dots)$, t – czas. Krócej piszemy $q(t)$ mając na myśli wszystkie współrzędne (mogą to być nie tylko wektory trójwymiarowe, ale też kąty, długości wzdłuż krzywych, itp.). Ważne są prędkości $\dot{q}_i \equiv dq_i/dt$ $(\dot{q} \equiv dq/dt)$. Dynamikę zadaje funkcja Lagrange'a $L(q, \dot{q}, t)$ ($v = \dot{q}$ jest tu zmienną niezależną, dopiero później identyfikujemy ją z pochodną czasową). Klasyczny ruch otrzymujemy żądając stacjonarności działania $\int L dt$ przy ustalonych końcach tj. $q(t_1)$ i $q(t_2)$. Daje to równania Eulera-Lagrange'a

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

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

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

Przy regularnej transformacji Legendre'a i współrzędnych niezależnych jawnie od czasu, jeśli $L = L(q, \dot{q})$, to H jest zachowaną energią (mogą oczywiście być i inne stałe ruchu, np. pęd, moment pędu). Równania Hamiltona (także przy jawnej zależności H od czasu) mają postać

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

2.2.1 Przestrzeń fazowa

Punkt przestrzeni fazowej oznaczamy przez $\Gamma = (q, p)$. Element objętości $dq\,dp$ jest zachowany przez przepływ Hamiltonowski (twierdzenie Liouville'a), ponieważ

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

Dla przepływu $x(t, y)$ jakobian $M = \partial x/\partial y$ przenosi element objętości: $d^d x = |\det M|\, d^d y$. Wzór Jacobiego brzmi

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

przy czym druga równość wymaga odwracalności M. Dla gładkiego przepływu Hamiltonowskiego

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

Przy warunku początkowym $M = I$ mamy $\det M = 1$: objętość przestrzeni fazowej jest zachowana.

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

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

bo $\dot{q}_i = +\partial H/\partial p_i = \{q_i, H\}$ oraz $\dot{p}_i = -\partial H/\partial q_i = \{p_i, H\}$, a $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$. Dla funkcji jawnie zależnej od czasu $dX/dt = \partial_t X + \{X, H\}$. Gęstość prawdopodobieństwa spełnia równanie Liouville'a

$$\partial_t \rho + \{\rho, H\} = 0.$$

Nie wynika z niego samoistna relaksacja dowolnej gęstości do rozkładu równowagowego; dynamika zachowuje informację mikroskopową.

Dla N identycznych cząstek bez wewnętrznych stopni swobody w trzech wymiarach stosujemy bezwymiarową miarę

$$d\Gamma_N = \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{N! h^{3N}}, \qquad h = 2\pi\hbar. \tag{2.1}$$

Dla mieszaniny czynnik $N!$ zastępujemy przez $\prod_a N_a!$. Stała Plancka $\hbar$ (obecnie częściej używana niż stare h) ustala odniesienie zgodne z granicą klasyczną opisu kwantowego. Czynnik $N!$ usuwa wielokrotne liczenie permutacji identycznych cząstek; nie wynika z samego twierdzenia Liouville'a. Dla rozróżnialnych, przypisanych do węzłów oscylatorów nie dzielimy przez $N!$.

2.3 Entropia statystyczna i zasada maksimum

Literatura: Kardar [2, rozdz. 2 i 4]; Huang [3]. Dla rozkładu dyskretnego definiujemy entropię Shannona pomnożoną przez stałą Boltzmanna:

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j, \qquad 0 \ln 0 := 0.$$

N nadal oznacza liczbę cząstek, a $R = N_A k_B$. Entropia nie zależy od kolejności (permutacji) zdarzeń, jest wklęsła jako funkcja $\{p_j\}$ i jest subaddytywna: $S(A,B) \le S(A) + S(B)$. Równość zachodzi dla zmiennych niezależnych. Symetria, addytywność i subaddytywność stanowią pełną charakterystyki jednoznaczności wzoru Shannona, jeśli założyć ciągłość i brak wpływu zdarzeń zerowych.

Przy $\int \rho\, d\Gamma = 1$ entropia Gibbsa ma postać

$$S_G = -k_B \int \rho \ln \rho \, d\Gamma.$$

Jest ona zdefiniowana względem wybranej miary; jej klasyczna wartość nie musi być nieujemna. Dla zamkniętej ewolucji Hamiltonowskiej *dokładna, drobnoziarnista* entropia Gibbsa jest stała. Makroskopowy wzrost entropii wiąże się z ograniczeniem opisu, uśrednianiem gruboziarnistym lub opisem otwartego podukładu, a nie ze wzrostem tej funkcji przy ścisłej dynamice Liouville'a.

Zasada maksimum entropii wybiera rozkład zgodny z zadanymi więzami. Nie zastępuje dowodu, że konkretny układ zdąży do równowagi w czasie trwania doświadczenia. Ergodyczność, mieszanie i typowość są związanymi, ale różnymi zagadnieniami; dodatkowe stałe ruchu mogą wymagać dodatkowych ograniczeń w zespole.

2.4 Zespoły równowagowe

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

2.4.1 Mikrokanoniczny

Dla układu izolowanego ustalamy V, N oraz jedną z 3 możliwości wynikającą z mikroskopowego zachowania energii H (gdy H nie zależy jawnie od czasu)

1. stałą energię $U = H$ czyli $\rho = \tilde{\rho}\delta(U - H)$
2. wąską powłokę energii $U \leq H < U + \Delta$, gdzie Δ jest małe w skali makroskopowej, czyli $\rho = 0$ dla $H > U + \Delta$ lub $H < U$
3. obszar ograniczony od góry, $U \geq H$, czyli $\rho = 0$ dla $U > H$

Każda obejmuje wiele stanów mikroskopowych. Maksymalna entropia oznacza stałe ρ ($\tilde{\rho}$). Z normalizacji możemy wprowadzić

$$\omega = \int \delta(U - H) d\Gamma,\ \Omega = \int_{U<H<U+\Delta} d\Gamma, \Sigma = \int_{H<U} d\Gamma$$

i wtedy $\tilde{\rho} = 1/\omega$, $\rho = 1/\Omega$ lub $\rho = 1/\Sigma$ co daje entropię

$$S = k_B \ln \omega = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Sigma.$$

Te wzory okazują się zbiegać w granicy termodynamicznej czyli $N, B, U \to \infty$ gdy V/N i U/N są stałe. Boltzmann historycznie pisał $S = k \ln W$ gdzie W - ilość mikrostanów odpowiadających makrostanowi, co obecnie jest doprecyzowane jak wyżej.

2.4.2 Kanoniczny

Ustalamy V, N i średnią energię $\langle H \rangle = U$. Maksymalizujemy S/k_B przy normalizacji i tym ograniczeniu. Warunek stacjonarności z mnożnikami Lagrange'a ma postać

$$-\ln \rho - 1 - \lambda - \beta H = 0, \qquad \rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \quad Z = \int e^{-\beta H}\, d\Gamma_N.$$

Wklęsłość entropii gwarantuje maksimum, a nie dowolne ekstremum. Otrzymujemy

$$\frac{S}{k_B} = \ln Z + \beta U, \quad U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}, \quad F = -k_B T \ln Z. \tag{2.2}$$

Istotna kontrola jednostek:

$$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial (S/k_B)}{\partial U}\right)_{V,N} = \beta, \quad \text{natomiast} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}.$$

Dla hamiltonianu niezależnego jawnie od temperatury

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\operatorname{Var} H \le 0, \qquad \operatorname{Var} H = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C_V. \tag{2.3}$$

Pochodną odwrotną $\partial\beta/\partial U$ wolno wprowadzić, gdy wariancja jest niezerowa i funkcja jest lokalnie odwracalna.

Uzupełnienie. Dlaczego $\beta = 1/k_B T$

Obliczamy

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

ale

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial U} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial U} = -U\frac{\partial \beta}{\partial U}$$

a więc zostaje tylko $\partial S/k_B \partial U = \beta$, przy czym musi istnieć skończona pochodna $\partial\beta/\partial U$ czyli jej odwrotność $\partial U/\partial\beta$ musi być niezerowa. Tak jest zawsze bo właśnie pokazaliśmy że to wariancja energii, a fizycznie energia nigdy nie redukuje się pojedynczej wartości.

2.4.3 Wielki kanoniczny

Teraz ustalamy V, średnią energię $\langle H\rangle = U$ i średnią liczbę czastek $\langle N\rangle = \bar{N}$. Maksymalizujemy S/k_B przy normalizacji i tych ograniczeniach. Podobnie jak dla kanonicznego otrzyammy z mnożnikami Lagrange'a

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

Powiążemy potem $\tilde{\mu} = \beta\mu$ i bezwymiarową aktywność $z = e^{\tilde{\mu}}$

$$\Xi(\beta, V, \tilde{\mu}) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\tilde{\mu} N} Z_N(\beta, V), \qquad \rho_N = \Xi^{-1} e^{\tilde{\mu} N - \beta H_N}. \tag{2.4}$$

Suma zawiera sektor $N = 0$ (próżnię); konwencja $Z_0 = 1$. Przy ustalonych V i podanych zmiennych niezależnych

$$U = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\tilde{\mu},V}, \qquad \bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \tilde{\mu}}\right)_{\beta,V}, \tag{2.5}$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Xi + \beta U - \tilde{\mu}\bar{N}, \qquad \Omega = -k_B T \ln \Xi. \tag{2.6}$$

Hesjan $\ln \Xi$ w zmiennych $(\beta, \tilde{\mu})$ jest macierzą kowariancji:

$$\begin{pmatrix} \partial^2_{\beta\beta} \ln \Xi & \partial^2_{\tilde{\mu}\beta} \ln \Xi \\ \partial^2_{\beta\tilde{\mu}} \ln \Xi & \partial^2_{\tilde{\mu}\tilde{\mu}} \ln \Xi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial_\beta U & -\partial_{\tilde{\mu}} U \\ \partial_\beta \bar{N} & \partial_{\tilde{\mu}} \bar{N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \operatorname{Var} H & -\operatorname{Cov}(H,N) \\ -\operatorname{Cov}(H,N) & \operatorname{Var} N \end{pmatrix} \succeq 0. \tag{2.7}$$

Jest dodatnio *półokreślony*; ścisła dodatniość i lokalna odwracalność wymagają niezależnych, niezerowych fluktuacji. W szczególności

$$\operatorname{Var} N = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial p}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = k_B T\, V n^2 \kappa_T$$

dla jednorodnej pojedynczej substancji w regularnym obszarze termodynamicznym. Tu skorzystaliśmy z relacji Gibbsa-Duhema

$$d\mu = -s dT + v dp$$

co daje

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,V} = v = 1/n$$

Natomiast

$$\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial p}\right)_{T,V} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\bar{N}}}{\left(\frac{\partial V}{\partial \bar{N}}\right)_{T,p}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\bar{N}} \bar{N}/V$$

bo z ekstensywności mamy $V = \bar{N}v$ a $v = v(T,p)$ nie zmienia się dla ustalonych T, p.

Uzupełnienie. Dlaczego znów $\beta = 1/k_BT$ oraz $\tilde{\mu} = \mu\beta$

Z różniczki S/k_B wynika

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

oraz

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

więc znów zostaje $\partial S/k_B\partial U = \beta$. Mamy także

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

i znowu

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

więc $\partial S/k_B\partial\bar{N} = -\tilde{\mu}$.

Dla jednorodnego układu ekstensywnego $\ln\Xi = \beta pV$; w skończonym układzie ogólny wzór to $p = -(\partial\Omega/\partial V)_{T,\mu}$.

2.4.4 Fluktuacje i równoważność zespołów

Zespoły definiuje się także dla układów skończonych. Dla dużych, addytywnych układów o krótkim zasięgu oddziaływań ich odpowiednio dobrane potencjały i lokalne obserwable mogą być równoważne w granicy termodynamicznej. Nie oznacza to równości wszystkich rozkładów fluktuacji. Np. w zespole mikrokanonicznym energia jest ustalona, w kanonicznym fluktuuje, a w wielkim kanonicznym fluktuuje także N.

Jeśli $U \sim N$ i $C_V \sim N$, to $\sqrt{\mathrm{Var}\, H} \sim \sqrt{N}$ rośnie, ale *względne* fluktuacje $\sqrt{\mathrm{Var}\, H}/U \sim N^{-1/2}$ maleją. W pobliżu krytyczności, przy długozasięgowych korelacjach, nieaddytywności lub kondensacji potrzebna jest osobna analiza.

Dokładnie: warunkowanie rozkładu wielkiego kanonicznego na konkretnym N daje rozkład kanoniczny dla tego N. W poniższym porównaniu ustalamy to samo T, V oraz przyjmujemy liczbę cząstek zespołu kanonicznego równą (w skali makroskopowej) $\bar{N}$ zespołu wielkiego. W gaussowskim przybliżeniu fluktuacji (lub wiodącym regularnym przybliżeniu termodynamicznym) wynika stąd

$$\mathrm{Var}_{\mathrm{kan}}\, H \simeq \mathrm{Var}_{\mathrm{wkan}}\, H - \frac{\mathrm{Cov}_{\mathrm{wkan}}(H,N)^2}{\mathrm{Var}_{\mathrm{wkan}}\, N}. \tag{2.8}$$

W mianowniku jest *wariancja*, nie jej kwadrat. Nie jest to uniwersalna dokładna tożsamość dla dowolnego małego układu. Dokładnym punktem wyjścia jest prawo całkowitej wariancji. *Nie ma zespołu „najpoprawniejszego”*: dobór zależy od fizycznych kontaktów z otoczeniem. Precyzyjne poziomy równoważności omawia Touchette [7]; podstawowy wykład: Kardar [2, rozdz. 4].

2.4.5 Mikroskopowe znaczenie pracy, ciepła i ciśnienia

Uzupełnienie. Niech λ będzie zewnętrznym parametrem hamiltonianu. Dla rozkładu dyskretnego $U = \sum_i p_i E_i(\lambda)$, więc

$$dU = \underbrace{\sum_i E_i \, dp_i}_{\delta Q} + \underbrace{\sum_i p_i \, dE_i}_{\delta W}.$$

W odwracalnym, słabo sprzężonym opisie równowagowym zmiana obsadzeń przy ustalonych poziomach jest wymianą ciepła, a zmiana poziomów wywołana sterowaniem parametrem jest pracą. Dla rozkładu kanonicznego, z $\sum_i dp_i = 0$, otrzymujemy $T\,dS = \sum_i E_i \, dp_i$ (dla dozwolonych odwracalnych zmian). Siła uogólniona wywierana przez układ to

$$X_\lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,N} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle.$$

Dla $\lambda = V$ daje to ciśnienie $p = k_B T (\partial \ln Z / \partial V)_{T,N}$. W klasycznym gazie z twardymi ściankami objętość występuje w dziedzinie całkowania; pochodnej nie wolno wtedy ograniczyć do pochodnej energii kinetycznej, która nie zależy jawnie od V.

2.5 Klasyczny gaz doskonały i rozkład Maxwella

Literatura: Kardar [2, rozdz. 4]; Huang [3].

Uzupełnienie. Ta część przywraca i koryguje podstawowy przykład, który w pierwotnym pliku znajdował się po końcu dokumentu. Zakładamy trzy wymiary, brak oddziaływań i wewnętrznych stopni swobody oraz $H = \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2}/(2m)$. Termiczna długość fali de Broglie'a wynosi

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}.$$

2.5.1 Trzy zespoły dla tego samego modelu

Całka Gaussa i czynnik nierozróżnialności dają

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N. \tag{2.9}$$

Zatem dokładnie w tym klasycznym modelu

$$pV = N k_B T, \qquad U = \frac{3}{2} N k_B T, \qquad C_V = \frac{3}{2} N k_B.$$

Po zastosowaniu wzoru Stirlinga, z pominięciem poprawek subekstensywnych,

$$F \simeq N k_B T [\ln(n\lambda_T^3) - 1], \tag{2.10}$$

$$\mu \simeq k_B T \ln(n\lambda_T^3), \tag{2.11}$$

$$S \simeq N k_B \left[\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2}\right]. \tag{2.12}$$

Ostatnia równość jest wzorem Sackura–Tetrode'a dla jednego wewnętrznego stanu cząstki. Bez $N!$ entropia nie byłaby poprawnie ekstensywna.

W opisie mikrokanonicznym objętość kuli pędowej daje

$$\Phi(U) = \frac{V^N (2\pi m U)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(3N/2+1)}, \qquad W_\Delta = \Phi(U+\Delta U) - \Phi(U).$$

Dla dostatecznie wąskiej powłoki $W_\Delta \simeq \Phi'(U)\Delta U$. Stosując wzór Stirlinga do $k_B \ln W_\Delta$, w granicy termodynamicznej otrzymujemy

$$S \simeq N k_B \left[\ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right].$$

Różniczkowanie daje $U \simeq 3Nk_BT/2$ i $pV \simeq Nk_BT$. Zależność od sposobu wybrania cienkiej powłoki pozostaje w subekstensywnych poprawkach, nie we wiodącym równaniu stanu.

W zespole wielkim kanonicznym sumujemy od $N = 0$:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(zV/\lambda_T^3)^N}{N!} = \exp(zV/\lambda_T^3), \qquad \bar{N} = \frac{zV}{\lambda_T^3}, \quad \beta p = \frac{z}{\lambda_T^3}.$$

Rozkład liczby cząstek jest Poissona:

$$P(N) = e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!}, \qquad \operatorname{Var} N = \bar{N}.$$

Dla tego modelu $\operatorname{Var}_{\text{kan}} H = \frac{3}{2} N (k_BT)^2$, $\operatorname{Var}_{\text{wkan}} H = \frac{15}{4} \bar{N} (k_BT)^2$ i $\operatorname{Cov}_{\text{wkan}}(H, N) = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T$. Podstawienie do (2.8) odtwarza wynik kanoniczny (w tym szczególnym przykładzie zależność średniej energii od N jest liniowa).

2.5.2 Rozkład prędkości i szybkości

Jednocząstkowy rozkład pędu oraz prędkości wektorowej to

$$\rho_p(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/(2m)}, \qquad \rho_v(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m\vec{v}^{\,2}/(2k_BT)}.$$

Każda składowa ma średnią zero i wariancję k_BT/m. Szybkość $v = |\vec{v}| \geq 0$ nie jest składową prędkości: jakobian sferyczny daje rozkład Maxwella

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_BT)}, \qquad \int_0^\infty f(v)\, dv = 1. \tag{2.13}$$

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}, \qquad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}, \qquad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}.$$

Kinetyczny obraz ciśnienia $p = nm\langle v_x^2 \rangle$ daje ponownie $p = nk_BT$. Rozkład Maxwella jest ważny w układzie spoczynku gazu; przy przepływie należy odjąć lokalną prędkość średnią.

2.5.3 Ekwipartycja i granice opisu klasycznego

Dla niezależnego kwadratowego wyrazu energii $ax^2/2$ całka kanoniczna daje $\langle ax^2/2\rangle = k_BT/2$. Ogólniej, przy zanikaniu wyrazów brzegowych, $\langle x_i \partial H/\partial x_j\rangle = k_BT\delta_{ij}$. Oscylator $H = p^2/(2m) + m\omega^2 q^2/2$ ma więc $U = k_BT$; sztywny rotor liniowy dodaje k_BT na cząsteczkę, jeśli jego poziomy obrotowe można traktować klasycznie.

Warunek pominięcia statystyki kwantowej to $n\lambda_T^3/g_s \ll 1$, gdzie g_s jest degeneracją równoenergetycznych stanów wewnętrznych. Ponadto pomijamy oddziaływania i efekty relatywistyczne oraz wymagamy, aby każdy traktowany klasycznie stopień swobody miał odstęp poziomów mały względem k_BT. Sama wysoka temperatura nie usuwa wszystkich oddziaływań ani nie gwarantuje tych warunków.

Przykład zewnętrznego pola. Dla gazu w słupie o podstawie A, wysokości L i energii mgz jednocząstkowa całka konfiguracyjna wynosi $A(1-e^{-\beta mgL})/(\beta mg)$ zamiast V. W równowadze $n(z) \propto e^{-mgz/(k_BT)}$ (wzór barometryczny). Dla $mgL \gg k_BT$ średnia energia potencjalna na cząstkę dąży do k_BT; nie jest to jednorodny gaz o jednym lokalnym ciśnieniu.

2.6 Opis kwantowy

Literatura: Kardar [2, rozdz. 6]; Nielsen i Chuang [6].

Punktem wyjścia jest przestrzeń Hilberta. W reprezentacji położeniowej

$$|\psi\rangle = \int dq\, \psi(q)|q\rangle, \qquad \langle\phi|\psi\rangle = \int dq\, \phi^*(q)\psi(q), \qquad \int dq\, |\psi(q)|^2 = 1.$$

Wektory $|q\rangle$ są uogólnionymi wektorami własnymi, a nie zwykłymi unormowanymi stanami:

$$\langle q|q'\rangle = \delta(q-q'), \qquad \hat{1} = \int dq\, |q\rangle\langle q|.$$

Operator o jądrze $A(q,q')$ zapisujemy jako

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

W bazie dyskretnej całki zastępujemy sumami, a deltę Diraca – deltą Kroneckera. W reprezentacji położeniowej $\hat{q}\psi(q) = q\psi(q)$ oraz $\hat{p}\psi(q) = -i\hbar\partial_q\psi(q)$. Dla operatorów nieograniczonych trzeba określić dziedzinę i warunki brzegowe: obserwable są samosprzężone, co jest silniejsze niż formalna symetria zapisu. W skończonym wymiarze oznacza to $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. Reguła $H(q,p) \mapsto H(\hat{q},\hat{p})$ może wymagać ustalenia kolejności niekomutujących czynników.

Ewolucję stanu czystego opisuje równanie Schrödingera

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

Stan ogólny opisujemy operatorem gęstości:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger, \qquad \hat{\rho} \geq 0, \qquad \operatorname{Tr}\hat{\rho} = 1, \qquad \langle A\rangle = \operatorname{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}).$$

Wymagamy dodatniej *półokreśloności*; zerowe wartości własne są dozwolone, w szczególności dla stanów czystych $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$. Stan mieszany jest kombinacją *wypukłą*

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \qquad p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1.$$

Taki rozkład nie jest na ogół jednoznaczny, ale zawsze istnieje rozkład spektralny z ortonormalnymi $|\psi_i\rangle$. Dla izolowanego układu

$$i\hbar\partial_t\hat{\rho} = [\hat{H},\hat{\rho}], \qquad \hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\rho}(0)\hat{U}^\dagger(t), \quad \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{1}.$$

2.6.1 Entropia i podukłady

Entropia von Neumanna wynosi

$$S(\hat\rho) = -k_B \operatorname{Tr}(\hat\rho \ln \hat\rho) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i, \qquad 0 \ln 0 := 0.$$

Jest niezależna od bazy i nie zmienia się podczas ewolucji unitarnej całego układu, także przy zależnym od czasu $\hat H$. Wzrost entropii opisu zredukowanego wymaga zatem rozróżnienia go od entropii pełnego stanu.

Dla $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ stan podukładu to

$$\begin{aligned} \hat\rho_A &= \operatorname{Tr}_B \hat\rho_{AB}, \\ \langle a|\hat\rho_A|a'\rangle &= \sum_b \langle a,b|\hat\rho_{AB}|a',b\rangle, \\ \hat\rho_A &= \sum_{a,a',b} \langle a,b|\hat\rho_{AB}|a',b\rangle |a\rangle\langle a'|. \end{aligned}$$

Entropia jest subaddytywna: $S(\rho_{AB}) \le S(\rho_A) + S(\rho_B)$, z równością dla stanu produktowego $\rho_{AB} = \rho_A \otimes \rho_B$ (przy skończonych entropiach równość zachodzi tylko wtedy). Stan czysty całości może mieć mieszane podukłady: dla $(|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$ mamy $S_{AB} = 0$, ale $S_A = S_B = k_B \ln 2$. To skutek splątania, nie sprzeczność.

2.6.2 Kwantowe zespoły równowagi

Przy dyskretnym widmie $\hat H|i\rangle = E_i|i\rangle$ zespół mikrokanoniczny opisuje znormalizowany projektor na powłokę energii:

$$\hat\rho_{\text{mik}} = \frac{\hat P_{[U,U+\Delta U]}}{W}, \qquad W = \operatorname{Tr} \hat P_{[U,U+\Delta U]}, \qquad S = k_B \ln W.$$

Liczenie stanów $E_i \le U$ definiuje inny, objętościowy wariant; nie należy utożsamiać go dokładnie z cienką powłoką. Rozkłady kanoniczny i wielki kanoniczny mają postać

$$\hat\rho_{\text{kan}} = Z^{-1} e^{-\beta \hat H}, \quad Z = \operatorname{Tr} e^{-\beta \hat H}, \qquad \hat\rho_{\text{wkan}} = \Xi^{-1} e^{-\beta(\hat H - \mu \hat N)}.$$

Dla zachowanej liczby cząstek $[\hat H, \hat N] = 0$ można wybrać wspólną bazę wartości własnych E_i, N_i; wtedy $p_i = \Xi^{-1} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$. Pozostałe wzory na potencjały i ich pochodne zachowują postać, z całkami fazowymi zastąpionymi śladem. Nie każdy kwantowy wzór odpowiedzi jest jednak zwykłą wariancją: dla obserwabli niekomutującej z $\hat H$ trzeba uwzględnić niekomutatywność przy różniczkowaniu eksponenty.

Nierówność $S \ge 0$ wynika z $0 \le p_i \le 1$, lecz nie dowodzi trzeciej zasady. Dla skończonej degeneracji g_0 stanu podstawowego kanoniczna granica $T \to 0^+$ daje $S \to k_B \ln g_0$; dla $g_0 = 1$ jest zerowa.

2.7 Bozony i fermiony

2.7.1 Promieniowanie elektromagnetyczne i gaz fotonów

Literatura: Kardar [2, rozdz. 7]; Huang [3]; dla elektrodynamiki Jackson [5].

2.7.1.1 Energia, pęd i ciśnienie pola

W próżni równania Maxwella w układzie SI mają postać

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon_0, \qquad \nabla \cdot \vec{B} = 0,$$
$$\nabla \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B}, \qquad \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \vec{E}, \qquad c^2 = (\mu_0 \epsilon_0)^{-1}.$$

Gęstość energii i wektor Poyntinga to

$$u_{\mathrm{EM}} = \tfrac{1}{2}(\epsilon_0 E^2 + B^2/\mu_0), \qquad \vec{S}_{\mathrm{EM}} = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0}.$$

Iloczyny skalarne równań rotacji z odpowiednimi polami oraz tożsamość $\nabla \cdot (\vec{E} \times \vec{B}) = \vec{B} \cdot (\nabla \times \vec{E}) - \vec{E} \cdot (\nabla \times \vec{B})$ dają

$$\partial_t u_{\mathrm{EM}} + \nabla \cdot \vec{S}_{\mathrm{EM}} = -\vec{j} \cdot \vec{E}.$$

Prawa strona opisuje pracę pola nad materią. Gęstość pędu pola wynosi $\vec{g} = \vec{S}_{\mathrm{EM}}/c^2$, a tensor naprężeń Maxwella

$$T_{ij} = \epsilon_0 (E_i E_j - \tfrac{1}{2}\delta_{ij} E^2) + \mu_0^{-1} (B_i B_j - \tfrac{1}{2}\delta_{ij} B^2).$$

Przy tej konwencji znaku bilans pędu ma postać

$$\partial_t g_i = \sum_j \partial_j T_{ij} - [\rho \vec{E} + \vec{j} \times \vec{B}]_i.$$

W fali płaskiej $\vec{E} \perp \vec{B} \perp \vec{k}$, $E = cB$. Energia ε niesiona w kierunku $\vec{k}$ odpowiada pędowi ε/c w tym kierunku.

Rozważmy odbicia w pudełku o objętości $V = AL$ (rys. 2.2). Dla promienia pod kątem θ do normalnej zmiana pędu przy odbiciu wynosi $2\varepsilon|\cos\theta|/c$, a czas między kolejnymi uderzeniami w tę samą ściankę $2L/(c|\cos\theta|)$. Wkład do ciśnienia jest więc $\varepsilon \cos^2\theta/V$. Izotropia promieniowania równowagowego daje $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$, czyli

$$p = \frac{U}{3V}. \tag{2.14}$$

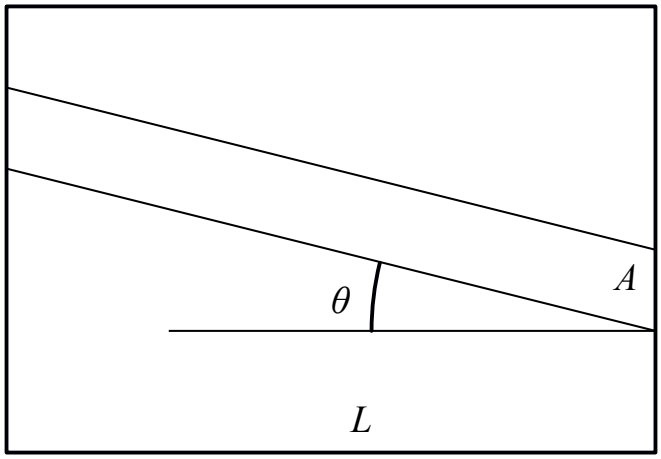
Nie jest to ciśnienie pojedynczej skolimowanej wiązki.

2.7.1.2 Co wynika z termodynamiki?

Liczba fotonów może zmieniać się przez emisję i absorpcję. W równowadze z termalizującymi ściankami nie narzucamy jej jako więzu i $\mu = 0$. Dla jednorodnego promieniowania $U = TS - pV$, więc $TS = 4U/3$. Z $dU = T\,dS - p\,dV$ przy stałym V dostajemy $\partial S/\partial U = 3S/(4U)$; ekstensywność ustala

$$S = \alpha (V U^3)^{1/4}, \qquad T = \frac{4}{3\alpha}(U/V)^{1/4}, \qquad U = V \left(\frac{3\alpha T}{4}\right)^4.$$

Prawo $U/V \propto T^4$ wynika zatem z termodynamiki i relacji (2.14); współczynnik i rozkład widmowy wymagają statystyki kwantowej. Klasyczna ekwipartycja zastosowana do nieskończenie wielu modów prowadzi do katastrofy ultrafioletowej.



Rysunek 2.2: Przekazywanie pędu podczas odbicia. Kąt θ mierzymy od normalnej do ścianki, a L jest odległością między przeciwległymi ściankami.

2.7.1.3 Mody pola i kwantowanie

Dla periodycznego pudełka $L_xL_yL_z = V$ dozwolone wektory to $k_i = 2\pi n_i/L_i$, $n_i \in \mathbb{Z}$. Foton o $\vec{k} \neq 0$ ma $\omega_k = c|\vec{k}|$ i dwie poprzeczne polaryzacje $\lambda = 1, 2$. Pomijamy mody brzegowe, pracując w granicy dużej objętości. Mody są oscylatorami kwantowymi:

$$[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}^\dagger_{\vec{k}'\lambda'}] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \qquad \hat{H} = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_k(\hat{a}^\dagger_{\vec{k}\lambda}\hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \tfrac{1}{2}).$$

Pozostałe komutatory między operatorami anihilacji (lub kreacji) są zerowe. Dla rzeczywistych wektorów polaryzacji i w cechowaniu poprzecznym potencjał wektorowy można zapisać jako

$$\hat{\vec{A}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V\omega_k}}\, \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \hat{a}^\dagger_{\vec{k}\lambda}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\right).$$

Czynnik zależny od ω_k znajduje się *wewnątrz* sumy. $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ i $\vec{E} = -\partial_t\vec{A}$ odtwarzają równania falowe i hamiltonian modów. W obliczeniach *energii termicznej* odejmujemy energię próżni. Nie znaczy to, że wszelkie efekty próżni są niemierzalne: zależne od geometrii różnice energii mogą mieć znaczenie (np. efekt Casimira). Dalej U oznacza energię ponad stan próżni.

2.7.1.4 Suma statystyczna i widmo Plancka

Dla jednego modu, $n = 0, 1, \ldots$,

$$Z_{\vec{k}\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_k n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}}, \qquad \langle n_{\vec{k}\lambda}\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1}.$$

Ślad kanoniczny po *całej przestrzeni Focka* jest tutaj równoważny zapisowi wielkiemu kanonicznemu z $\mu = 0$. Nie jest to zespół ze ściśle ustaloną liczbą fotonów. Gęstość stanów z uwzględnieniem dwóch polaryzacji daje

$$\begin{aligned}\ln Z &= -\frac{2V}{(2\pi)^3}\int d^3k\, \ln(1 - e^{-\beta\hbar ck}) \\ &= -\frac{V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3}\int_0^\infty dx\, x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \frac{\pi^2 V}{45(\beta\hbar c)^3}.\end{aligned}$$

Całkowanie przez części sprowadza całkę do $-\frac{1}{3}\int_0^\infty x^3/(e^x-1)\,dx = -\pi^4/45$. Stąd

$$F = -k_BT\ln Z = -pV, \qquad p = \frac{\pi^2(k_BT)^4}{45\hbar^3c^3},$$
$$U = -\partial_\beta \ln Z = 3pV, \qquad S = \frac{4U}{3T}, \qquad C_V = \frac{4U}{T}.$$

W szczególności $\ln Z = \beta pV$, nie pV.

Uzupełnienie. Widmowa gęstość energii na jednostkę częstości kołowej, $u = U/V = \int_0^\infty u_\omega\,d\omega$, wynosi

$$u_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_BT)}-1}. \tag{2.15}$$

W granicy $\hbar\omega \ll k_BT$ otrzymujemy prawo Rayleigha–Jeansa, $u_\omega \simeq k_BT\omega^2/(\pi^2c^3)$; w przeciwnym zakresie ogon jest wykładniczo tłumiony. Energia objętościowa i strumień emitowany przez otwór idealnego ciała czarnego to

$$u = \frac{\pi^2k_B^4}{15\hbar^3c^3}T^4, \qquad j^\star = \frac{c}{4}u = \sigma T^4, \qquad \sigma = \frac{\pi^2k_B^4}{60\hbar^3c^2}.$$

Czynnik 1/4 wynika z całki strumienia po wychodzącej półsferze, nie z relacji ciśnienia $p = u/3$. Przy przejściu do zwykłej częstotliwości $\nu = \omega/(2\pi)$ trzeba użyć $u_\nu\,d\nu = u_\omega\,d\omega$; symbol ν w tym akapicie oznacza częstotliwość, nie ilość substancji.

2.7.2 Idealny gaz Bosego

Literatura: Kardar [2, rozdz. 7]; Huang [3]; własności polilogarytmów: DLMF [9].

Dla identycznych bozonów, tj. cząstek o spinie całkowitym, funkcja falowa jest symetryczna przy zamianie cząstek. W nierelatywistycznym modelu gazu nieoddziałującego

$$\hat H = \sum_j \varepsilon_j\hat n_j, \qquad \hat N = \sum_j \hat n_j, \qquad n_j = 0,1,2,\ldots.$$

Indeks j obejmuje stan przestrzenny i wewnętrzny. Ten hamiltonian cząstek nie wymaga dodawania $\varepsilon_j/2$ do każdego stanu; wyrazy energii zerowej oscylatorów pola są osobną kwestią. Przyjmujemy $\varepsilon_0 = 0$ jako zero energii. W skończonym zespole wielkim kanonicznym potrzebujemy $\mu < 0$, czyli $0 < z = e^{\beta\mu} < 1$:

$$\Xi = \prod_j \sum_{n_j=0}^{\infty} (ze^{-\beta\varepsilon_j})^{n_j} = \prod_j (1 - ze^{-\beta\varepsilon_j})^{-1},$$
$$\langle n_j\rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_j}-1}, \qquad \operatorname{Var} n_j = \langle n_j\rangle(1+\langle n_j\rangle).$$

Dla fotonów $\mu = 0$ wynikało z braku więzu liczby cząstek; dla gazu atomowego μ trzeba wyznaczyć z zadanej średniej liczby.

2.7.2.1 Gęstość stanów i granica ciągła

W dalszych wzorach $g(\varepsilon)$ jest gęstością stanów *na jednostkę objętości i energii*:

$$\frac{1}{V}\sum_j f(\varepsilon_j) \longrightarrow \int_0^\infty g(\varepsilon)f(\varepsilon)\,d\varepsilon.$$

Dla swobodnych cząstek w trzech wymiarach, przy g_s równoenergetycznych stanach wewnętrznych,

$$g(\varepsilon) = \frac{g_s}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\,\delta(\varepsilon-\varepsilon(p)),$$
$$g_{\mathrm{NR}}(\varepsilon) = \frac{g_s(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}, \qquad \varepsilon = p^2/(2m),$$
$$g_{\mathrm{UR}}(\varepsilon) = \frac{g_s}{2\pi^2\hbar^3c^3}\varepsilon^2, \qquad \varepsilon = cp.$$

Rózszczepione poziomy wewnętrzne należy sumować osobno; nie można wtedy zastąpić ich stałym mnożnikiem g_s. Z wyłączeniem ewentualnego makroskopowo obsadzonego stanu podstawowego

$$\beta p = -\int_0^\infty g(\varepsilon)\ln(1-ze^{-\beta\varepsilon})\,d\varepsilon,$$
$$n_{\mathrm{ex}} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\,d\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1}, \qquad u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty \frac{\varepsilon g(\varepsilon)\,d\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1}.$$

Jeśli $g(\varepsilon) = A\varepsilon^\alpha$ dla $\alpha > -1$, rozwinięcie logarytmu i całka gamma dają

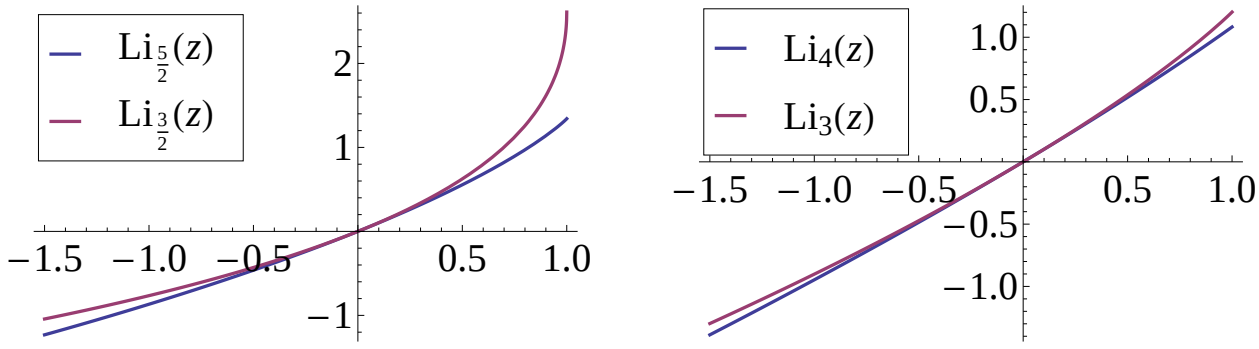
$$\beta p = A\Gamma(\alpha+1)\beta^{-\alpha-1}\mathrm{Li}_{\alpha+2}(z),$$
$$n_{\mathrm{ex}} = A\Gamma(\alpha+1)\beta^{-\alpha-1}\mathrm{Li}_{\alpha+1}(z), \qquad u = (\alpha+1)p.$$

Przy $z \to 1^-$ całka liczby cząstek w stanach wzbudzonych jest skończona tylko dla $\alpha > 0$. Całka ciśnienia wymaga jedynie $\alpha > -1$. Są to różne warunki zbieżności w podczerwieni.

Polilogarytm definiujemy dla $|z| < 1$ szeregiem

$$\mathrm{Li}_s(z) = \sum_{\ell=1}^\infty \frac{z^\ell}{\ell^s}, \qquad z\frac{d\mathrm{Li}_s}{dz} = \mathrm{Li}_{s-1}(z).$$

Dla $s > 1$ mamy $\mathrm{Li}_s(1) = \zeta(s)$; dla $s \le 1$ odpowiedni szereg przy $z = 1$ nie zbiega. Przedłużenie analityczne funkcji zeta nie zastępuje granicy fizycznego szeregu Bosego.



Rysunek 2.3: Zachowane wykresy funkcji polilogarytmicznych. Ujemne wartości argumentu ilustrują własności matematyczne; fizyczna aktywność idealnego gazu Bosego z $\varepsilon_0 = 0$ należy do $0 < z \le 1$.

Dla gazu nierelatywistycznego

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}, \quad p = \frac{g_sk_BT}{\lambda_T^3}\mathrm{Li}_{5/2}(z), \quad n_{\mathrm{ex}} = \frac{g_s}{\lambda_T^3}\mathrm{Li}_{3/2}(z), \quad u = \frac{3}{2}p.$$

Dla $z \ll 1$ uzyskujemy gaz klasyczny. Eliminując z do pierwszej poprawki w $n\lambda_T^3/g_s$, dostajemy

$$\frac{p}{nk_BT} = 1 - \frac{n\lambda_T^3}{g_s 2^{5/2}} + O\Big((n\lambda_T^3/g_s)^2\Big).$$

Zmniejszenie ciśnienia jest efektem statystyki Bosego, nie potencjału przyciągającego. Poprawka musi zawierać koncentrację n, aby była bezwymiarowa.

2.7.2.2 Kondensacja Bosego–Einsteina

Dalej rozpatrujemy jednorodny gaz w trzech wymiarach z $g_s = 1$, przy zadanych N, V. Dla skończonego układu wydzielamy stan podstawowy:

$$\bar{N}_0 = \frac{z}{1-z}, \qquad \ln \Xi = -\ln(1-z) + \ln \Xi_{\text{ex}}, \qquad N = \bar{N}_0 + \frac{V}{\lambda_T^3}\mathrm{Li}_{3/2}(z)$$

(w ostatnim członie zastosowano przybliżenie ciągłe). Przy $z \to 1^-$ koncentracja stanów wzbudzonych nasyca się:

$$n_{\text{ex}}^{\max}(T) = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda_T^3}.$$

Jeśli n jest większe od tej wartości, nadmiar cząstek zajmuje stan podstawowy. Temperatura krytyczna wynosi

$$T_K = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3}, \qquad \zeta(3/2) \simeq 2.612375. \tag{2.16}$$

W granicy termodynamicznej przy stałym n, dla $0 < T < T_K$,

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_K}\right)^{3/2}, \qquad \mu \to 0^-.$$

Przy skończonym N_0 mamy nadal $\mu < 0$: $\mu = -k_BT\ln(1 + 1/N_0) \simeq -k_BT/N_0$. Wyraz $\ln \Xi_0 = \ln(N_0 + 1)$ jest subekstensywny, więc $\ln \Xi_0/V \to 0$. Wydzielenie stanu podstawowego nie usuwa granicy termodynamicznej – pozwala ją poprawnie obliczyć. Dla $T \geq T_K$ określamy z z

$$\mathrm{Li}_{3/2}(z) = \zeta(3/2)(T_K/T)^{3/2}.$$

2.7.2.3 Energia i pojemność cieplna przy stałych N, V

Poniżej T_K stan podstawowy o przyjętej energii zero nie wnosi energii, a zatem

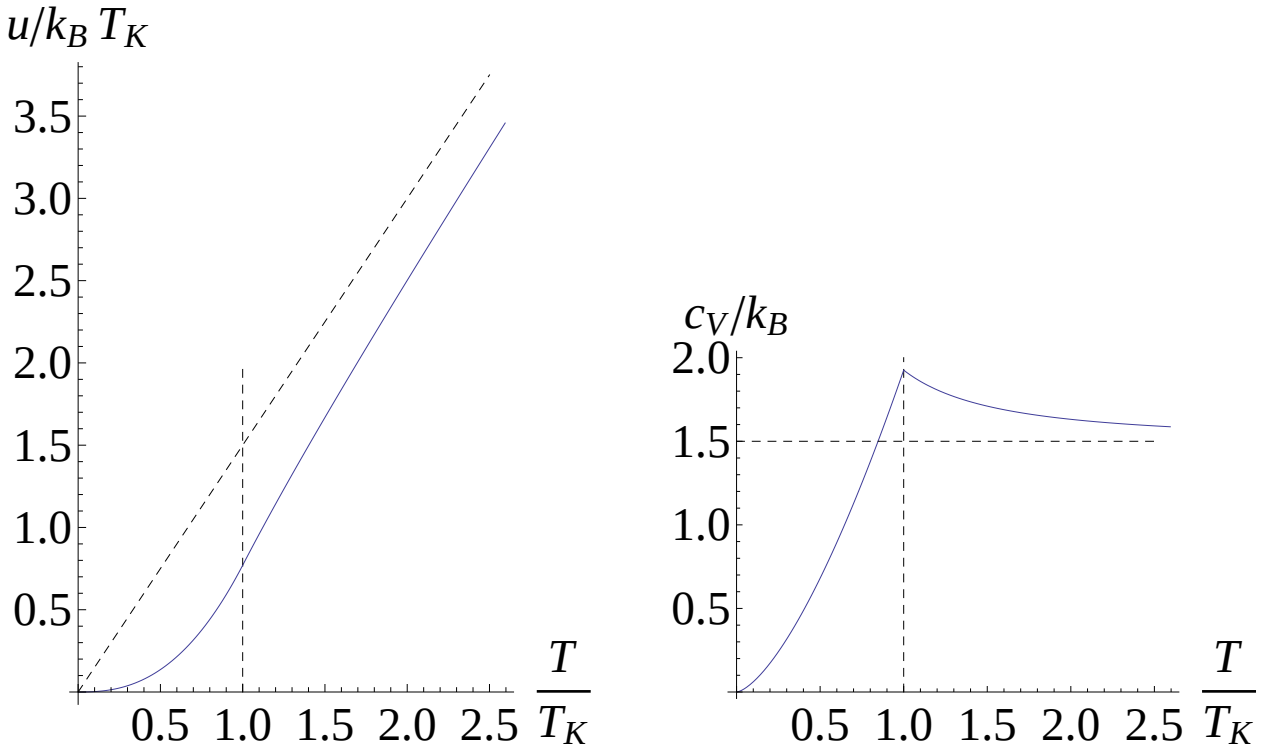
$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}k_BT\,\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_K}\right)^{3/2}, \qquad \frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_K}\right)^{3/2}.$$

Powyżej T_K różniczkujemy także zależne od T aktywność z:

$$\left.\frac{d\ln z}{dT}\right|_n = -\frac{3}{2T}\frac{\mathrm{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{Li}_{1/2}(z)},$$

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4}\frac{\mathrm{Li}_{5/2}(z)}{\mathrm{Li}_{3/2}(z)} - \frac{9}{4}\frac{\mathrm{Li}_{3/2}(z)}{\mathrm{Li}_{1/2}(z)}. \tag{2.17}$$

Kluczowa granica: $\mathrm{Li}_{1/2}(z) \to +\infty$ przy $z \to 1^-$, podczas gdy $\zeta(1/2) \simeq -1.4603545$ jest skończoną wartością *przedłużenia analitycznego*. Nie wolno ich utożsamiać. Wynika stąd ciągłość c_V w T_K i $c_V(T_K)/k_B = 15\zeta(5/2)/(4\zeta(3/2)) \simeq 1.926$.



Rysunek 2.4: Zachowane wykresy energii i pojemności cieplnej idealnego gazu Bosego w trzech wymiarach. Symbol u na lewym rysunku oznacza *energię na cząstkę* U/N, inaczej niż gęstość energii $u = U/V$ w tekście. Prawy rysunek: $c_V = C_V/N$. Wykresy dotyczą stałych N, V.

Nieanalityczność przy przejściu. Dla $x = -\ln z \to 0^+$ rozwinięcie polilogarytmu daje [9]

$$\mathrm{Li}_{3/2}(e^{-x}) = \zeta(3/2) - 2\sqrt{\pi}\sqrt{x} + O(x), \quad \mathrm{Li}_{1/2}(e^{-x}) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{x}} + \zeta(1/2) + O(x).$$

Jeśli $t = (T - T_K)/T_K > 0$, to $\sqrt{x} = 3\zeta(3/2)t/(4\sqrt{\pi}) + O(t^2)$. Podstawienie do (2.17) pokazuje skok nachylenia:

$$\left.\frac{dc_V}{dT}\right|_{T_K^+} - \left.\frac{dc_V}{dT}\right|_{T_K^-} = -\frac{27\zeta(3/2)^2}{16\pi}\frac{k_B}{T_K}.$$

Wzdłuż tej drogi termodynamicznej U i c_V są ciągłe, lecz trzecia pochodna $F(T, V, N)$ po T jest nieciągła. Nie należy bez określenia drogi, zmiennych i kryterium nazywać tego przejściem pierwszego rodzaju ani utożsamiać z parowaniem cieczy. Kondensat pojawia się ciągle, bez skoku energii w T_K przy stałych N, V; na tej drodze nie występuje ciepło utajone.

Osobliwości modelu idealnego. Poniżej T_K ciśnienie $p = k_B T\zeta(5/2)/\lambda_T^3$ nie zależy od koncentracji kondensatu; w granicy termodynamicznej κ_T jest nieskończona. Przy narzuconym ciśnieniu występuje więc degeneracja równania stanu i nie można swobodnie przenieść powyższego rachunku stałej objętości na proces izobaryczny. Ponadto w wielkim zespole kanonicznym $\mathrm{Var}\, N_0 = N_0(1 + N_0)$: względne fluktuacje kondensatu nie zanikają. Nie oznacza to równie wielkich fluktuacji całkowitego N w zespole kanonicznym, gdzie N jest ustalone. Jest to ważny przykład ograniczeń równoważności zespołów dla fluktuacji.

Uzupełnienie. Zależność od geometrii. Dla jednorodnego gazu $\varepsilon \propto k^2$ w d wymiarach $\alpha = d/2 - 1$; zwykła kondensacja w niezerowej temperaturze wymaga $d > 2$. W trójwymiarowej

pułapce harmonicznej półklasyczna gęstość stanów jest proporcjonalna do ε^2, więc liczba cząstek wzbudzonych skaluje się jak T^3, a nie $VT^{3/2}$. Nie wolno bez zmiany gęstości stanów przenosić wzorów między pudełkiem a pułapką. Oddziaływania również zmieniają własności gazu i obszaru krytycznego.

2.7.3 Idealny gaz Fermiego

Literatura: Kardar [2, rozdz. 7]; Huang [3]. Fermiony mają spin połówkowy, a ich funkcja falowa jest antysymetryczna przy zamianie identycznych cząstek. W bazie stanów jednocząstkowych

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \qquad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0, \qquad \hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad n_i = 0, 1.$$

Nawias klamrowy oznacza antykomutator. Zasada Pauliego dotyczy *całego stanu jednocząstkowego*, włączając spin. Dwa elektrony o przeciwnych spinach mogą zajmować ten sam stan przestrzenny. Operatory różnych modów antykomutują, nie komutują.

Dla $\hat{H} = \sum_j \varepsilon_j \hat{n}_j$ i zachowanej liczby cząstek

$$\Xi = \prod_j \sum_{n_j=0}^{1} (ze^{-\beta\varepsilon_j})^{n_j} = \prod_j (1 + ze^{-\beta\varepsilon_j}),$$
$$f(\varepsilon_j) := \langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}, \qquad \operatorname{Var} n_j = f_j(1 - f_j).$$

μ nie jest tutaj ograniczone z góry przez najniższą energię. Stan równowagi komutuje z $\hat{N}$, ale sam ten model nie uzasadnia ogólnego zakazu wszelkich superpozycji o różnych liczbach cząstek.

Dla gęstości stanów na jednostkę objętości

$$\beta p = \int_0^\infty g(\varepsilon) \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon})\, d\varepsilon,$$
$$n = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \qquad u = \int_0^\infty \frac{\varepsilon g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

W szczególności znak w wykładniku musi dawać dużą obsadę *poniżej* μ. Dla $g(\varepsilon) = A\varepsilon^\alpha$ nadal $u = (\alpha + 1)p$. W granicy klasycznej dla gazu nierelatywistycznego

$$\frac{p}{nk_BT} = 1 + \frac{n\lambda_T^3}{g_s 2^{5/2}} + O\Big((n\lambda_T^3/g_s)^2\Big).$$

Jest to dodatnia poprawka statystyczna, a nie oddziaływanie odpychające.

2.7.3.1 Morze Fermiego i skale degeneracji

Uzupełnienie. Przy $T = 0$ mamy $f(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$. Dla swobodnego gazu nierelatywistycznego w trzech wymiarach

$$n = \frac{g_s k_F^3}{6\pi^2}, \qquad k_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{g_s}\right)^{1/3},$$
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \qquad T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B},$$
$$U_0 = \frac{3}{5} N\varepsilon_F, \qquad p_0 = \frac{2}{5} n\varepsilon_F.$$

Dla elektronów bez rozszczepienia spinowego $g_s = 2$. Ciśnienie degeneracji pozostaje niezerowe w $T = 0$; nie pochodzi ono z klasycznych wzbudzeń cieplnych. W granicy ultrarelatywistycznej $\varepsilon_F = \hbar c k_F$, $U_0 = 3N\varepsilon_F/4$ oraz $p_0 = u_0/3$.

2.7.3.2 Rozwinięcie Sommerfelda

Dla $k_BT \ll \mu$ i funkcji $\phi(\varepsilon)$ gładkiej na skali k_BT w otoczeniu μ, daleko od brzegu pasma,

$$\int_0^\infty \frac{\phi(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_BT)}+1} = \int_0^\mu \phi(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\phi'(\mu) + O(T^4). \tag{2.18}$$

Różnica między funkcją Fermiego a skokiem jednostkowym jest skoncentrowana w pasie $|\varepsilon-\mu| \sim k_BT$. Rozwinięcie $\phi(\mu + k_BTx)$ i całki $\int_0^\infty x/(e^x+1)\,dx = \pi^2/12$ dają powyższy współczynnik; wyrazy parzyste różnicy po obu stronach μ się znoszą.

Przy stałej koncentracji także μ zależy od temperatury. Podstawienie $\phi = g$ daje, jeśli $g(\varepsilon_F) > 0$,

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} + O(T^4).$$

Dla energii stosujemy $\phi = \varepsilon g(\varepsilon)$ i uwzględniamy powyższą zmianę μ:

$$U(T) = U_0 + \frac{\pi^2}{6}Vg(\varepsilon_F)(k_BT)^2 + O(T^4), \qquad C_V = \frac{\pi^2}{3}Vg(\varepsilon_F)k_B^2T + O(T^3).$$

Dla gazu nierelatywistycznego $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$:

$$\begin{aligned}
\mu(T) &= \varepsilon_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}(T/T_F)^2 + O((T/T_F)^4)\right],\\
U(T) &= \frac{3}{5}N\varepsilon_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}(T/T_F)^2 + O((T/T_F)^4)\right],\\
c_V &= \frac{\pi^2}{2}k_B\frac{T}{T_F} + O\Big(k_B(T/T_F)^3\Big).
\end{aligned}$$

Mała pojemność na cząstkę ma sens fizyczny: termicznie aktywny jest tylko ułamek cząstek rzędu T/T_F w pobliżu powierzchni Fermiego. Nie ma powodu rezygnować z normalizacji na cząstkę czy mol. W pobliżu osobliwości lub brzegu gęstości stanów należy wrócić do pełnych całek, a nie bezwarunkowo stosować rozwinięcie Sommerfelda.

2.8 Mieszaniny i równowaga chemiczna

Rozszerzenie kursu. Literatura: Callen [1]; Kardar [2, rozdz. 1 i 4]; Huang [3].

Jeśli niezależnie zachowane są liczby cząstek N_i różnych składników, wprowadzamy osobne potencjały μ_i:

$$\rho = \Xi^{-1}\exp\left[-\beta H + \beta\sum_i \mu_i N_i\right], \qquad \bar{N}_i = \left.\frac{\partial \ln \Xi}{\partial(\beta\mu_i)}\right|_{\beta,V,\beta\mu_{j\neq i}}.$$

Dla niezależnych składników, gdy hamiltonian jest sumą i przestrzeń stanów rozkłada się na iloczyn, mamy $\Xi = \prod_i \Xi_i$ oraz $p = \sum_i p_i$ (prawo Daltona). Nie jest to ogólne prawo dla mieszanin z oddziaływaniami.

W klasycznej granicy gazu idealnego oznaczmy przez $q_i^{\mathrm{int}}(T) = \sum_r g_{ir}e^{-\beta E_{ir}}$ wewnętrzną sumę statystyczną jednej cząsteczki, a przez $\lambda_i = (2\pi\hbar^2\beta/m_i)^{1/2}$ jej długość termiczną. Uwzględniamy translację z energią $p^2/(2m_i)$:

$$\ln \Xi_i = \frac{Vq_i^{\mathrm{int}}}{\lambda_i^3}e^{\beta\mu_i}, \qquad \bar{N}_i = \ln \Xi_i, \qquad p_i = n_ik_BT.$$

Zatem

$$\mu_i = k_B T \ln \frac{n_i \lambda_i^3}{q_i^{\text{int}}} = \mu_i^0(T,p) + k_B T \ln x_i, \qquad x_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} = \frac{p_i}{p}.$$

$\mu_i^0(T,p)$ odnosi się do *czystego składnika* przy tej samej całkowitej temperaturze i ciśnieniu co mieszanina.

2.8.1 Entropia mieszania i paradoks Gibbsa

Mieszając *różne, fizycznie rozróżnialne składniki* gazowe, początkowo przy tym samym T, p, otrzymujemy

$$\Delta G_{\text{mix}} = N k_B T \sum_i x_i \ln x_i, \qquad \Delta S_{\text{mix}} = -N k_B \sum_i x_i \ln x_i.$$

Dla gazów idealnych $\Delta U_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} = 0$. Czynniki $1/N_i!$ liczą nierozróżnialność cząstek *w obrębie* każdego składnika. Jeśli po obu stronach przegrody znajduje się *ten sam gaz* przy tych samych T, p, usunięcie przegrody nie daje ekstensywnej entropii mieszania: $\Delta S_{\text{mix}} = 0$ w termodynamice. Sztuczna etykieta „lewa/prawa cząstka" nie tworzy nowego gatunku. Nie można zarazem zakładać identyczności gazów i fizycznej membrany rozdzielającej je według takiej etykiety.

Dla roztworów analogiczne wzory wymagają modelu aktywności i odpowiedniego stanu standardowego. Rozcieńczony roztwór nie jest po prostu gazem idealnym z tą samą energią translacyjną; oddziaływanie z rozpuszczalnikiem wpływa na potencjał standardowy.

2.8.2 Reakcje chemiczne

Podczas reakcji N_α, liczby cząsteczek gatunku α, nie muszą być zachowane. Zachowane są liczby atomów pierwiastków $N_a^{\text{atom}} = \sum_\alpha k_{a\alpha} N_\alpha$ (pomijamy reakcje jądrowe). Jeśli są to jedyne niezależne więzy składu, można wprowadzić mnożniki μ_a^{atom} i zapisać

$$\rho = \Xi^{-1} \exp\left\{ -\beta H + \beta \sum_{a,\alpha} \mu_a^{\text{atom}} k_{a\alpha} N_\alpha \right\}, \qquad \mu_\alpha = \sum_a k_{a\alpha} \mu_a^{\text{atom}}.$$

Dodatkowe zachowane wielkości, np. ładunek w opisie jonów, należy również uwzględnić. *Całkowita energia jest zachowana*; reakcja przekształca energię wiązań w inne postacie energii lub wymienia ją z otoczeniem. Wewnętrzne $E_{\alpha r}$ w sumach q_α^{int} muszą mieć wspólnie ustalony poziom odniesienia, uwzględniający wiązania.

Dla rozrzedzonej idealnej mieszaniny reagujących gazów

$$\ln \Xi = \sum_\alpha \frac{V q_\alpha^{\text{int}}}{\lambda_\alpha^3} e^{\beta \mu_\alpha}, \qquad \bar{N}_\alpha = \frac{V q_\alpha^{\text{int}}}{\lambda_\alpha^3} e^{\beta \mu_\alpha}.$$

Czynnik translacyjny wynosi $\lambda_\alpha^{-3} = [m_\alpha/(2\pi\beta\hbar^2)]^{3/2}$. Dla jednego poziomu wewnętrznego $q_\alpha^{\text{int}} = e^{-\beta E_\alpha}$; w ogólności dochodzą obroty, drgania i degeneracje.

Przyjmijmy współczynniki stechiometryczne $s_\alpha > 0$ dla produktów, $s_\alpha < 0$ dla substratów. Dla $CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$, w tej kolejności gatunków,

$$s = \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \qquad k = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \qquad ks = 0.$$

Wiersze macierzy odpowiadają pierwiastkom C,H,O. Przy zmianie postępu reakcji $dN_\alpha = s_\alpha d\xi$ minimum G w stałych T, p daje

$$0 = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_\alpha s_\alpha \mu_\alpha.$$

Taką samą relację otrzymujemy z $ks = 0$ i potencjałów atomowych.

Uzupełnienie. Dla bezwymiarowych aktywności $a_\alpha = p_\alpha/p^\circ$ idealnego gazu zapisujemy $\mu_\alpha = \mu_\alpha^\circ(T) + k_B T \ln a_\alpha$, przy ustalonym p°. Prawo działania mas ma wtedy jednoznaczną normalizację:

$$K(T) = \prod_\alpha a_\alpha^{s_\alpha} = \exp\left[-\frac{\sum_\alpha s_\alpha \mu_\alpha^\circ(T)}{k_B T}\right].$$

W przykładzie metanu $K = a_{\mathrm{CO_2}} a_{\mathrm{H_2O}}^2/(a_{\mathrm{CH_4}} a_{\mathrm{O_2}}^2)$. Stała zależy od temperatury oraz wybranej reakcji i konwencji stanu standardowego. Iloczyn surowych koncentracji $\prod n_\alpha^{s_\alpha}$ może być wymiarowy; nie jest tą samą bezwymiarową stałą. Dla roztworów i nieidealnych gazów należy użyć właściwych aktywności zamiast automatycznie podstawiać ciśnienia lub koncentracje.

2.9 Drgania kryształów i model Debye'a

Literatura: Kardar [2, rozdz. 7]; Huang [3]; Kittel [4].

2.9.1 Przybliżenie harmoniczne i mody normalne

Zaczynamy od jednoatomowej sieci Bravaisa: N jest liczbą atomów, a zarazem komórek prymitywnych, $n = N/V$, a m masą atomu. Nie zastępujemy wieloatomowej komórki dowolnie wybranym środkiem masy: utracilibyśmy wtedy optyczne mody drgań. Niech $\vec{u}_j = \vec{r}_j - \vec{R}_j$ oznacza wychylenie z położenia równowagi. Rozwinięcie energii do drugiego rzędu daje

$$H_{\mathrm{har}} = \sum_j \frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{j\alpha,l\gamma} u_{j\alpha} \Phi_{j\alpha,l\gamma} u_{l\gamma}.$$

Wyrazy liniowe znikają w równowadze; stabilność harmoniczna wymaga nieujemnych wartości własnych odpowiedniej macierzy dynamicznej. Niezmienniczość translacyjna daje trzy zerowe mody ruchu całości. Ustalamy środek masy lub wydzielamy te mody osobno. Różnica między $3N$ i $3N-3$ jest pomijalna w granicy termodynamicznej, ale zerowych częstości nie wolno wstawiać do $\ln\omega$ w sumie oscylatorów.

Transformacja Fouriera i warunek rzeczywistości mają postać

$$\vec{u}_j = N^{-1/2} \sum_{\vec{k}} \vec{w}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}, \qquad \vec{w}_{-\vec{k}} = \vec{w}_{\vec{k}}^{\,*}.$$

Sumujemy po N wektorach w pierwszej strefie Brillouina, a następnie rozkładamy $\vec{w}_{\vec{k}}$ na trzy polaryzacje. Równoważnie można użyć rzeczywistych współrzędnych normalnych; nie liczymy $\vec{k}, -\vec{k}$ podwójnie jako niezależnych zespolonych współrzędnych.

Przykład sprężyn centralnych. Dla energii wiązania $A_e[\vec{e}\cdot(\vec{u}_j - \vec{u}_{j+e})]^2/2$ liczymy każde nieukierunkowane wiązanie raz. Macierz, której wartości własne wynoszą $m\omega_{\vec{k}a}^2$, to

$$K(\vec{k}) = \sum_e 4A_e \vec{e}\vec{e}^{\,T} \sin^2(\vec{k}\cdot\vec{r}_e/2).$$

Suma po e obejmuje po jednym kierunku z pary $\vec{r}_e, -\vec{r}_e$. Przy małych k, $K \simeq \sum_e A_e \vec{e}\vec{e}^T (\vec{k}\cdot\vec{r}_e)^2$. W przypadku izotropowym energia potencjalna dla jednego modu ma formę

$$\tfrac{1}{2}[\alpha_1 k^2 |\vec{w}|^2 + \alpha_2 |\vec{k}\cdot\vec{w}|^2].$$

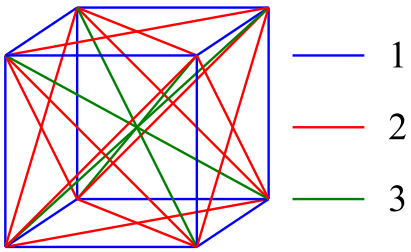
Stąd poprawne prędkości to

$$c_T^2 = \alpha_1/m, \qquad c_L^2 = (\alpha_1+\alpha_2)/m.$$

Występują dwie polaryzacje poprzeczne i jedna podłużna. Dla sieci sześciennej o stałej l, ze sprężynami A_1 wzdłuż osi, A_2 wzdłuż przekątnych ścian i A_3 wzdłuż przekątnych bryły, izotropię długofalową otrzymujemy dla

$$A_1 = A_2 + \frac{8}{3}A_3, \quad \alpha_1 = l^2(A_2 + \tfrac{4}{3}A_3), \quad \alpha_2 = l^2(2A_2 + \tfrac{8}{3}A_3).$$

W tym *szczególnym modelu centralnym* $c_L^2 = 3c_T^2$; ogólny ośrodek izotropowy nie musi spełniać tej relacji. Ogólna teoria harmoniczna nie musi mieć postaci niezależnych sprężyn centralnych;



Rysunek 2.5: Kierunki sprężyn w przykładowej sieci sześciennej: osie, przekątne ścian i przekątne bryły.

dodatkowych symetrii tego modelu nie należy przypisywać wszystkim tensorom sprężystości.

2.9.2 Fonony i energia swobodna

Transformacja do kanonicznych współrzędnych normalnych prowadzi do niezależnych oscylatorów. Klasycznie

$$F = k_B T \sum_{\vec{k},a}{}' \ln(\beta\hbar\omega_{\vec{k}a}), \qquad U \simeq 3Nk_BT, \qquad C_V \simeq 3Nk_B.$$

Prim oznacza pominięcie wydzielonych modów zerowych. Stała $\hbar$ ustala normalizację miary fazowej, nie wpływając na klasyczne U, C_V. Kwantowo

$$F = \sum_{\vec{k},a}{}' \left[\frac{\hbar\omega_{\vec{k}a}}{2} + k_BT\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega_{\vec{k}a}})\right],$$
$$U = \sum_{\vec{k},a}{}' \hbar\omega_{\vec{k}a}\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}a}}-1}\right].$$

Kwantowanie współrzędnych drgań jest zwykłym kanonicznym kwantowaniem ruchu atomów po liniowej transformacji; nie wymaga, aby wychylenie było „fundamentalnym polem". Kwanty modów, fonony, są bozonowymi wzbudzeniami o $\mu = 0$ w równowadze cieplnej. Liczby

fononów nie narzucamy jako więzu. Ściśle harmoniczny hamiltonian sam nie termalizuje modów; ustalenie równowagi wymaga kontaktu cieplnego lub oddziaływań anharmonicznych, nawet jeśli zaniedbujemy je przy obliczaniu widma.

Jeśli komórka prymitywna zawiera r atomów, występuje $3r$ gałęzi: trzy akustyczne i $3r-3$ optycznych w zwykłym stabilnym krysztale. Całkowita liczba modów jest $3N_{\mathrm{at}}$, nie trzy razy liczba komórek niezależnie od ich zawartości. Poniżej wracamy do $r=1$.

2.9.3 Gęstość częstości i prawo T^3

Definiujemy gęstość stanów na jednostkę objętości:

$$g(\omega)=\sum_a \int_{\mathrm{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\delta(\omega-\omega_{\vec{k}a}), \qquad \int_0^\infty g(\omega)\,d\omega = 3n.$$

Wtedy $u=U/V=\int g(\omega)\hbar\omega[1/2+n_B(\omega)]\,d\omega$. Dla długich fal $\omega_{\vec{k}a}\simeq c_a(\hat{k})|\vec{k}|$:

$$g(\omega)\simeq \alpha\omega^2, \qquad \alpha=\int \frac{d\Omega_{\hat{k}}}{(2\pi)^3}\sum_a c_a(\hat{k})^{-3}.$$

Dla ośrodka izotropowego $\alpha=(c_L^{-3}+2c_T^{-3})/(2\pi^2)$. W niskiej temperaturze

$$u-u_0\simeq \frac{\pi^4\alpha}{15\hbar^3}(k_BT)^4, \qquad \frac{C_V}{V}\simeq \frac{4\pi^4\alpha k_B^4}{15\hbar^3}T^3.$$

Druga wielkość jest pojemnością *na objętość*, a nie $c_V=C_V/N$.

Model Debye'a zastępuje całe widmo przez

$$g_D(\omega)=\begin{cases} 9n\omega^2/\omega_D^3, & 0\le\omega\le\omega_D,\\ 0, & \omega>\omega_D,\end{cases} \qquad \omega_D=(9n/\alpha)^{1/3}, \quad T_D=\hbar\omega_D/k_B.$$

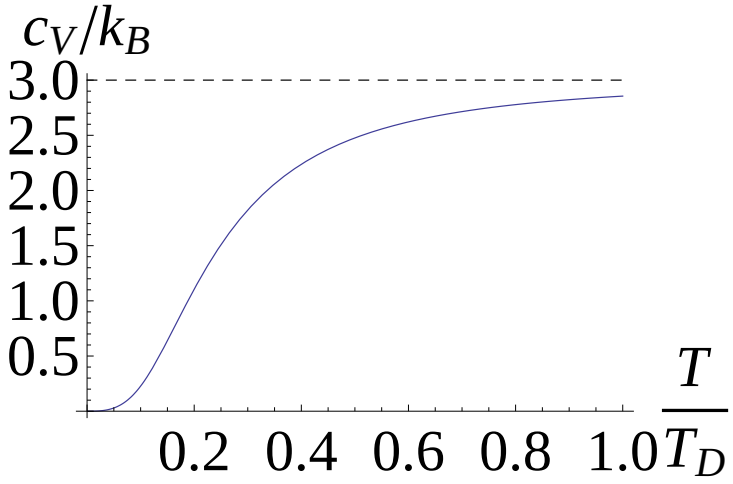
Jest to model interpolacyjny, nie kontrolowane przybliżenie rzeczywistej gęstości stanów w całym paśmie. Odtwarza liczbę modów oraz zachowanie długofalowe; rzeczywiste maksimum częstości nie musi być równe ω_D. Energia i pojemność cieplna wynoszą

$$\frac{U}{V}=u_0+9nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{T_D/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1},$$
$$C_V=9Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{T_D/T}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2}.$$

Przy stałej objętości parametry harmoniczne i u_0 nie zależą od temperatury. Otrzymujemy

$$C_V\simeq\frac{12\pi^4}{5}Nk_B(T/T_D)^3 \quad (T\ll T_D), \qquad C_V\longrightarrow 3Nk_B \quad (T\gg T_D).$$

Druga granica jest prawem Dulonga–Petita. Elektrony w metalu wnoszą odrębny wkład, liniowy w T w prostym modelu Fermiego; nie należy utożsamiać wkładu fononowego z całym ciepłem kryształu.



Rysunek 2.6: Model Debye'a: pojemność cieplna na atom $c_V = C_V/N$ w jednostkach k_B, w funkcji T/T_D.

2.9.4 Wychylenia atomów i ograniczenia kryterium Lindemanna

Dla jednoatomowego kryształu i wspólnej masy m, po wydzieleniu translacji całości, twierdzenie Parsevala oraz wariancja oscylatora dają

$$\begin{aligned}\langle|\vec{u}|^2\rangle &= \frac{1}{N}\sum_j \langle|\vec{u}_j|^2\rangle \\ &= \frac{1}{n}\int_0^\infty d\omega\, g(\omega)\frac{\hbar}{m\omega}\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right].\end{aligned}$$

Nie ma tu dodatkowego czynnika 3/2: wszystkie trzy polaryzacje zostały już uwzględnione w $\int g = 3n$. W modelu Debye'a

$$\langle|\vec{u}|^2\rangle = \frac{9\hbar}{m\omega_D}\left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \int_0^{T_D/T} x\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right]dx.$$

W granicach temperatury

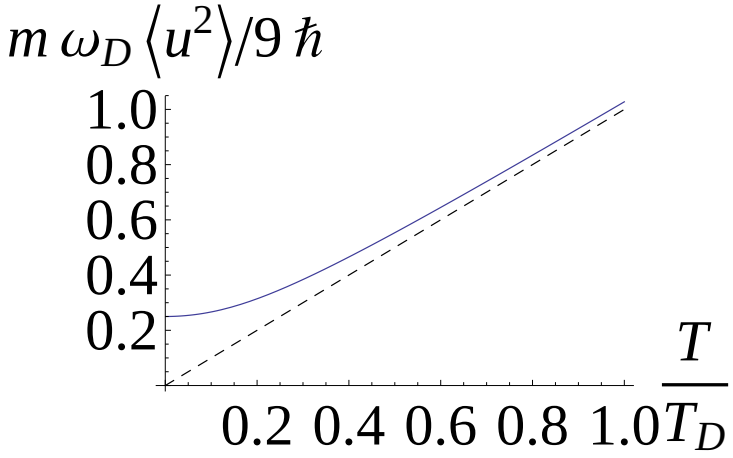
$$\langle|\vec{u}|^2\rangle \to \frac{9\hbar}{4m\omega_D} \quad (T\to 0), \qquad \langle|\vec{u}|^2\rangle \simeq \frac{9k_BT}{m\omega_D^2} \quad (T \gg T_D).$$

Małość $\sqrt{\langle|\vec{u}|^2\rangle}/l$ jest warunkiem samouzgodnienia przybliżenia małych wychyleń. Kryterium Lindemanna wiąże topnienie z osiągnięciem pewnego empirycznego stosunku wychylenia do odległości międzyatomowej; nie jest ścisłym twierdzeniem o stabilności ani uniwersalną metodą wyznaczenia temperatury topnienia.

Dla liniowych gałęzi akustycznych w d wymiarach wkład długofalowy do $\langle u^2\rangle$ skaluje się w niezerowej temperaturze jak $\int_0 dk\, k^{d-3}$, a w $T=0$ jak $\int_0 dk\, k^{d-2}$. Rozbieżności dla odpowiednio $d \le 2$ i $d \le 1$ dotyczą nieograniczonego harmonicznego układu i absolutnych wychyleń. Nie dowodzą, że rzeczywisty skończony kryształ dwuwymiarowy nie może istnieć ani że wzrasta liczba defektów: harmoniczny model nie zawiera procesów tworzenia defektów. Korelacje względnych wychyleń, rozmiar, podłoże i anharmoniczność wymagają osobnej analizy.

2.9.5 Sieć odwrotna i twierdzenie Blocha

Rozszerzenie / przypomnienie z fizyki ciała stałego. Niech $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ będą wektorami prymitywnymi sieci. Jeśli jednocząstkowy $\hat{H}$ komutuje z translacjami o wektory $\vec{R} = \sum_i n_i\vec{a}_i$, jego



Rysunek 2.7: Średni kwadrat wychylenia w modelu Debye'a. Oś pionowa: $m\omega_D\langle|\vec{u}|^2\rangle/(9\hbar)$; granica $T=0$ wynosi $1/4$.

stany można wybrać w postaci Blocha:

$$\psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{b\vec{k}}(\vec{r}), \qquad u_{b\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{b\vec{k}}(\vec{r}).$$

Indeks b oznacza pasmo. Wektory sieci odwrotnej spełniają $\vec{b}_i\cdot\vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, np.

$$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}$$

i cyklicznie dla $\vec{b}_2,\vec{b}_3$. Wektory $\vec{k}$ i $\vec{k}+\vec{G}$, gdzie $\vec{G}=\sum_i m_i\vec{b}_i$, określają ten sam charakter translacji. Wybieramy jeden obszar fundamentalny sieci odwrotnej, aby nie liczyć go ponownie. *Pierwsza strefa Brillouina* jest konkretnie komórką Wignera–Seitza tej sieci; nie każdy równoległościan prymitywny jest pierwszą strefą. W periodycznej próbce z N komórkami każde pasmo zawiera N dozwolonych wektorów $\vec{k}$ (osobno liczymy degeneracje wewnętrzne). Energie $E_b(\vec{k})$ tworzą pasma; przerwa energetyczna jest przedziałem bez stanów. Zwarta strefa ogranicza zakres każdego ciągłego pasma, ale nie oznacza ograniczenia liczby pasm ani całego widma elektronowego.

Przewodnik po literaturze

Do systematycznej pracy z tymi notatkami wystarczą trzy podstawowe pozycje: **Kardar** jako zbliżony zakresem kurs mechaniki statystycznej, **Huang** jako obszerniejsze odniesienie oraz **Callen** dla struktury termodynamiki. Kittel, Jackson i Nielsen–Chuang są odniesieniami tematycznymi, nie dodatkową literaturą obowiązkową. Numery rozdziałów poniżej dotyczą wskazanych wydań; paginacja przekładów i przedruków może być inna.

Temat	Gdzie czytać dalej
Zasady, potencjały, stabilność, relacje Maxwella	Callen [1]; Kardar [2, rozdz. 1].
Prawdopodobieństwo i fluktuacje	Kardar [2, rozdz. 2].
Zespoły i gaz klasyczny	Kardar [2, rozdz. 4]; Huang [3].

Temat	Gdzie czytać dalej
Gaz z oddziaływaniami	Kardar [2, rozdz. 5]; krzywa współistnienia van der Waalsa: Lekner [8].
Opis kwantowy, nierozróżnialność	Kardar [2, rozdz. 6]; operator gęstości i entropia: Nielsen–Chuang [6].
Bose, Fermi, fotony i fonony	Kardar [2, rozdz. 7]; Huang [3].
Sieć odwrotna i drgania kryształu	Kittel [4, rozdz. 2, 4–5].
Bilans energii i pędu pola EM	Jackson [5, rozdz. 6].
Granice równoważności zespołów	Touchette [7] (tekst uzupełniający, bardziej zaawansowany).
Polilogarytmy i ich granice	DLMF [9, §25.12, zwłaszcza 25.12.10–12].

Bibliografia

[1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, wyd. 2, Wiley, ISBN 978-0-471-86256-7. Karta wydawcy.

[2] M. Kardar, *Statistical Physics of Particles*, Cambridge University Press, 2007, ISBN 978-0-521-87342-0. DOI: 10.1017/CBO9780511815898.

[3] K. Huang, *Statistical Mechanics*, wyd. 2, Wiley, ISBN 978-0-471-81518-1. Karta wydawcy. Nie mylić z osobną, krótszą książką tego autora *Introduction to Statistical Physics*.

[4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, wyd. 8, Wiley, ISBN 978-0-471-41526-8. Karta wydawcy.

[5] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, wyd. 3, Wiley, ISBN 978-0-471-30932-1. Spis treści wydawcy.

[6] M. A. Nielsen, I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, wydanie jubileuszowe, Cambridge University Press, 2010. DOI: 10.1017/CBO9780511976667.

[7] H. Touchette, *Equivalence and nonequivalence of ensembles: Thermodynamic, macrostate, and measure levels*, J. Stat. Phys. **159**, 987–1016 (2015). DOI: 10.1007/s10955-015-1212-2; arXiv:1403.6608.

[8] J. Lekner, *Parametric solution of the van der Waals liquid–vapor coexistence curve*, Am. J. Phys. **50**, 161–163 (1982). DOI: 10.1119/1.12877.

[9] NIST, *Digital Library of Mathematical Functions*, §25.12, *Polylogarithms*. `https://dlmf.nist.gov/25.12`, dostęp 28.09.2026.

[10] BIPM, *SI defining constants*. Oficjalne definicje stałych SI, dostęp 28.09.2026.

[11] G. P. Kubalski (opracowanie), *Notatki do wykładu z fizyki statystycznej I prof. dr hab. Marka Napiórkowskiego*, wydanie 2 poprawione, 25 stycznia 1999.