

Fizyka statystyczna

Statystyki kwantowe i rozkład Plancka

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2020

Statystyki kwantowe

Rozpatrujemy gaz doskonały o Hamiltonianie

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (1)$$

Zamykamy cząstki w bardzo dużym pudle o idealnie sztywnych ścianach — pędy są wówczas skwantowane i cząsteczki mogą obsadzać tylko poziomy energii

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m} \quad (2)$$

gdzie p jest wartością własną operatora pędu

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\mathbf{n} \quad (3)$$

Aby obliczyć wartość energii, należy teraz wysumować po (obsadzonych) wartościach własnych pędu.

Jeżeli pudło jest *naprawdę bardzo duże*, sumowanie po pędach zastępujemy całkowaniem

$$\sum_{\mathbf{p}} \longrightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p \quad (4)$$

Stan układu możemy wyznaczyć przez podanie liczby obsadzeń $n_{\mathbf{p}}$ poszczególnych stanów. Całkowita energia i całkowita liczba cząstek są równe

$$E = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \quad (5a)$$

$$N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \quad (5b)$$

Bozony i fermiony

Możliwe liczby obsadzeń bardzo się różnią dla bozonów i fermionów:

$$n_{\mathbf{p}} = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{bozony} \\ 0, 1 & \text{fermiony} \end{cases} \quad (6)$$

Dla cząstek boltzmannowskich $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, 2, \dots$ ale jeden układ $\{n_{\mathbf{p}}\}$ określa $N! / \prod_{\mathbf{p}} (n_{\mathbf{p}}!)$ stanów układu N cząstek: dla cząstek boltzmannowskich przestawienie dwu cząstek prowadzi do *nowego* stanu, podczas gdy dla bozonów przestawienie cząstek nie prowadzi do żadnych zmian, a dla fermionów może jedynie zmienić znak funkcji falowej.

Gdy $V \rightarrow \infty$, poziomy energetyczne tworzą widmo ciągłe. Podzielmy je na grupy poziomów — komórki — zawierające, odpowiednio, g_1, g_2, \dots poziomów. Średnia energia i -tej komórki wynosi ε_i , a jej liczba obsadzeń, będąca sumą liczby obsadzeń poszczególnych poziomów, wynosi n_i . (Ta dziwna konstrukcja służy do tego, abyśmy mogli wykonywać *dyskretne* sumowanie, formalnie przeszedłszy do widma *ciągłego*.)

Niech $W \{n_i\}$ będzie liczbą stanów odpowiadającą układowi liczb obsadzeń $\{n_i\}$. Wówczas

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W \{n_i\} \quad (7)$$

gdzie sumujemy po wszystkich możliwych stanach o zadanej energii i liczbie cząstek. Teraz wystarczy znaleźć wszystkie możliwości rozmieszczenia n_i cząstek w i -tej komórce, zawierającej g_i poziomów ☺.

Doskonały gaz Bosego

Każdy poziom może być obsadzony przez dowolną liczbę cząstek. Niech i -ta komórka ma g_i podkomórek (poziomów) i $g_i - 1$ przegród pomiędzy nimi. Trzeba znaleźć liczbę permutacji n_i cząstek i $g_i - 1$ przegród, które prowadzą do różnych rozmieszczeń.

$$W \{n_i\} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (8)$$

Doskonały gaz Fermiego

Liczba cząstek w każdej z g_i podkomórek wynosi 0 lub 1. Trzeba znaleźć liczbę sposobów wybrania n_i spośród g_i przedmiotów

$$W \{n_i\} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (9)$$

Doskonały (kwantowy) gaz Boltzmannna

Umieszczamy N cząstek w komórkach, tak, aby i -ta komórka zawierała n_i cząstek. Można to zrobić na $N! / \prod_i (n_i!)$ sposobów. Z kolei w każdej komórce jest g_i poziomów: jest $(g_i)^{n_i}$ sposobów, na które n_i cząstek może obsadzić te g_i poziomów. Ostatecznie zatem

$$W \{n_i\} = \frac{1}{N!} N! \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (10)$$

W (10) podzieliliśmy przez $N!$ aby zapewnić “poprawne zliczanie boltzmannowskie” (jest to pewna niekonsekwencja, ale kwantowy gaz cząstek klasycznych sam w sobie jest niekonsekwencją).

Ciepna długość fali

Dla gazu Boltzmannna

$$N = z \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \longrightarrow \frac{z g V}{h^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp = \frac{z g V}{\lambda^3} \quad (11a)$$

$$E = z \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \longrightarrow \frac{z g V}{h^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 \left(\frac{p^2}{2m} \right) e^{-\beta p^2/2m} dp = \frac{3}{2} N k_B T \quad (11b)$$

$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ jest *cieplną długością fali*, czyli długością fali de Broglie'a cząstki o masie m i energii $k_B T$. (Zgodnie ze wcześniejszymi oznaczeniami, $z = e^{\beta\mu}$, gdzie μ jest potencjałem chemicznym.)

Operator gęstości

W przypadku klasycznym chcieliśmy znać gęstość stanów układu. W przypadku kwantowym pojęcie gęstości stanów zastępujemy pojęciem *operatora gęstości*.

Przypuśćmy, że układ jest opisywany przez poprawnie znormalizowaną funkcję falową $|\psi\rangle$. Stwórzmy operator

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (12)$$

Posiada on następujące własności:

1. Jest hermitowski.
2. Jest dodatnio określony: Dla dowolnego stanu $|\phi\rangle$

$$\langle\phi|\hat{\rho}|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle = |\langle\psi|\phi\rangle|^2 \geq 0.$$

3. $\text{Tr } \hat{\rho} = 1$. Istotnie, niech $\{|f_i\rangle\}$ tworzą unormowaną bazę w przestrzeni Hilberta. Wówczas

$$|\psi\rangle = \sum_i |f_i\rangle \langle f_i | \psi \rangle$$

i dalej

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\rho} &= \sum_i \langle f_i | \hat{\rho} | f_i \rangle = \sum_i \langle f_i | \psi \rangle \langle \psi | f_i \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi | f_i \rangle \langle f_i | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_i |f_i\rangle \langle f_i| \right) | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1. \end{aligned}$$

Uogólniając powyższe własności 1,2,3, *każdy* operator $\hat{\rho}$ hermitowski, dodatnio określony i o śladzie równym 1 ($\text{Tr } \hat{\rho} = 1$) nazywam **operatorem gęstości** lub krótko **stanem**.

Skoro operator gęstości jest hermitowski (własność 1), jego wektory własne tworzą bazę ortonormalną. W tej bazie operator gęstości jest diagonalny, a jego wartości własne, które są nieujemne (własność 2) i sumują się do jedności (własność 3), można traktować jako pewien rozkład prawdopodobieństwa: Są to mianowicie prawdopodobieństwa tego, że układ jest w odpowiednim stanie bazowym operatora gęstości.

Wartość oczekiwana

Niech \hat{O} będzie pewnym operatorem hermitowskim. Wartość oczekiwaną tego operatora w stanie $|\psi\rangle$ liczymy jako

$$\begin{aligned}\langle \hat{O} \rangle &= \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi | \hat{O} | f_i \rangle \langle f_i | \psi \rangle \\ &= \sum_i \langle f_i | \psi \rangle \langle \psi | \hat{O} | f_i \rangle = \text{Tr} (|\psi\rangle \langle \psi| \hat{O})\end{aligned}$$

Kontynuując zaproponowane uogólnienie, jeśli $\hat{\rho}$ jest dowolnym operatorem gęstości, wartość oczekiwana operatora \hat{O} w stanie $\hat{\rho}$ przyjmujemy jako

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{O}). \quad (13)$$

Równanie Liouville'a

Jak opisać ewolucję czasową operatora $|\psi\rangle\langle\psi|$? Korzystamy z równania Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \quad (14)$$

gdzie \hat{H} jest hamiltonianem, a wobec tego

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(|\psi\rangle\langle\psi|) &= \left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\right)\langle\psi| + |\psi\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|\right) \\ &= -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi\rangle\langle\psi| + \frac{i}{\hbar}|\psi\rangle\langle\psi|\hat{H} \end{aligned} \quad (15)$$

gdzie skorzystaliśmy z hermitowskości hamiltonianu.

Ostatecznie

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(|\psi\rangle\langle\psi|) = \hat{H}|\psi\rangle\langle\psi| - |\psi\rangle\langle\psi|\hat{H} = [\hat{H}, |\psi\rangle\langle\psi|]. \quad (16)$$

Jak poprzednio, uogólniamy to równanie i powiadamy, że ewolucja czasowa operatora gęstości dana jest równaniem

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\varrho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\varrho}]. \quad (17)$$

Równanie (17) jest kwantowomechanicznym odpowiednikiem klasycznego równania Liouville'a

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} = -\{\varrho, H\}, \quad (18)$$

gdzie ϱ jest gęstością stanów w przestrzeni fazowej, a $\{, \}$ jest nawiasem Poissona.

Przypadek klasyczny

Na poprzednim wykładzie widzieliśmy, że suma statystyczna i wielka suma statystyczna w przypadku klasycznym wyrażają się wzorami

$$Z_N = Z_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}, \quad (19a)$$

$$\Xi = \Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z_N(V, T). \quad (19b)$$

Termodynamikę uzyskujemy, odpowiednio, ze wzorów

$$F = -k_B T \ln Z_N(V, T) \quad (20a)$$

$$F = N\mu - k_B T \ln \Xi(V, T, \mu) \quad (20b)$$

Przypadek kwantowy

Przez analogię z przypadkiem klasycznym, w przypadku kwantowego zespołu kanonicznego powiadamy, że operatorem gęstości jest

$$\hat{\varrho} = e^{-\beta\hat{H}} / \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}} \quad (21a)$$

\hat{H} jest (kwantowym) hamiltonianem układu. Dla wielkiego zespołu kanonicznego bierzemy

$$\hat{\varrho} = e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} / \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad (21b)$$

gdzie \hat{N} jest operatorem liczby cząstek. Widać, że operatory (21) są poprawnie zdefiniowanymi operatorami gęstości: są hermitowskie, dodatnio określone, a ich ślady są równe jeden.

Mianowniki (czynniki normalizacyjne) powyższych wyrażeń odgrywają rolę, odpowiednio, sumy statystycznej i wielkiej sumy statystycznej:

$$Z_N = \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}} \quad \text{lub} \quad \Xi = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad (22)$$

Stany czyste i mieszane

Operator (12) ma jeszcze jedną własność: Otóż dla tego operatora

$$\hat{\varrho}^2 = \hat{\varrho}. \quad (23a)$$

Tej własności nie żądamy. Dopuszczamy, aby w ogólności

$$\hat{\varrho}^2 \neq \hat{\varrho}. \quad (23b)$$

Dlaczego nie żądamy tej własności? Wyobraźmy sobie, że pewien układ i jego otoczenie są opisywane przez pewną funkcję falową, a więc odpowiadający jej operator gęstości $\hat{\varrho}_{\text{tot}}$ ma własność (23a). Jeśli jednak utworzymy zredukowany operator gęstości, eliminując stopnie swobody otoczenia

$$\hat{\varrho}_{\text{red}} = \text{Tr}_{\text{ot}} \hat{\varrho}_{\text{tot}} \quad (24)$$

będzie on operatorem gęstości (posiada własności 1,2,3), ale nie ma *gwarancji*, że posiada własność (23a): w ogólności zachodzi własność (23b).

Stany, które spełniają (23a), nazywamy **stanami czystymi**. Stany, które spełniają (23b), nazywamy **stanami mieszanymi**. Stany mieszane są bardziej ogólne, niż stany czyste.

Rozkład Plancka

Rozpatrujemy gaz fotonów. Dla celów naszej dyskusji wystarczy wiedzieć, że

- foton o częstości ω ma energię $\hbar\omega$
- foton o częstości ω ma pęd $\hbar\mathbf{k}$, $|\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}$
- istnieją dwie niezależne polaryzacje fotonu $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} = 0$
- liczba fotonów nie jest ograniczona, gdyż atomy “wnęki” mogą pochłaniać i emitować fotony (potencjał chemiczny gazu fotonów wynosi zero).

Po zamknięciu gazu fotonów w pudle o krawędzi L ($V = L^3$), wektory falowe zostaną skwantowane $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n}$, gdzie składowe wektora \mathbf{n} mogą przybierać wartości $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Liczba dozwolonych pędów pomiędzy k a $k+dk$ wynosi $\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk$.

Całkowita energia takiego stanu pola elektromagnetycznego, w którym jest $n_{\mathbf{k},\epsilon}$ fotonów o pędzie \mathbf{k} i polaryzacji ϵ wynosi

$$E\{n_{\mathbf{k},\epsilon}\} = \sum_{\mathbf{k},\epsilon} \hbar\omega n_{\mathbf{k},\epsilon} \quad (25)$$

gdzie $\omega = c|\mathbf{k}|$, $n_{\mathbf{k},\epsilon} = 0, 1, 2, \dots$

Suma statystyczna dana jest wzorem

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\beta E\{n_{\mathbf{k},\epsilon}\}} \\ &= \sum_{\{n_{\mathbf{k},\epsilon}\}} \exp\left(-\beta \sum_{\mathbf{k},\epsilon} \hbar\omega n_{\mathbf{k},\epsilon}\right) = \prod_{\mathbf{k},\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \prod_{\mathbf{k},\epsilon} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\ln Z = -2 \sum_{\mathbf{k}} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) = -2 \sum_{\mathbf{n}} \ln\left(1 - e^{\beta\hbar c 2\pi|\mathbf{n}|V^{-1/3}}\right) \quad (27)$$

Możemy teraz obliczyć średnią liczbę fotonów o pędzie \mathbf{k}

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial(\hbar\omega)} \ln Z = \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (28)$$

energię wewnętrzną

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega \langle n_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (29)$$

oraz ciśnienie

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega \langle n_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (30)$$

Łącząc (29) i (30) otrzymujemy równanie stanu gazu fotonów:

$$PV = \frac{1}{3}U. \quad (31)$$

Na koniec obliczmy U/V w granicy $V \rightarrow \infty$. Otrzymujemy

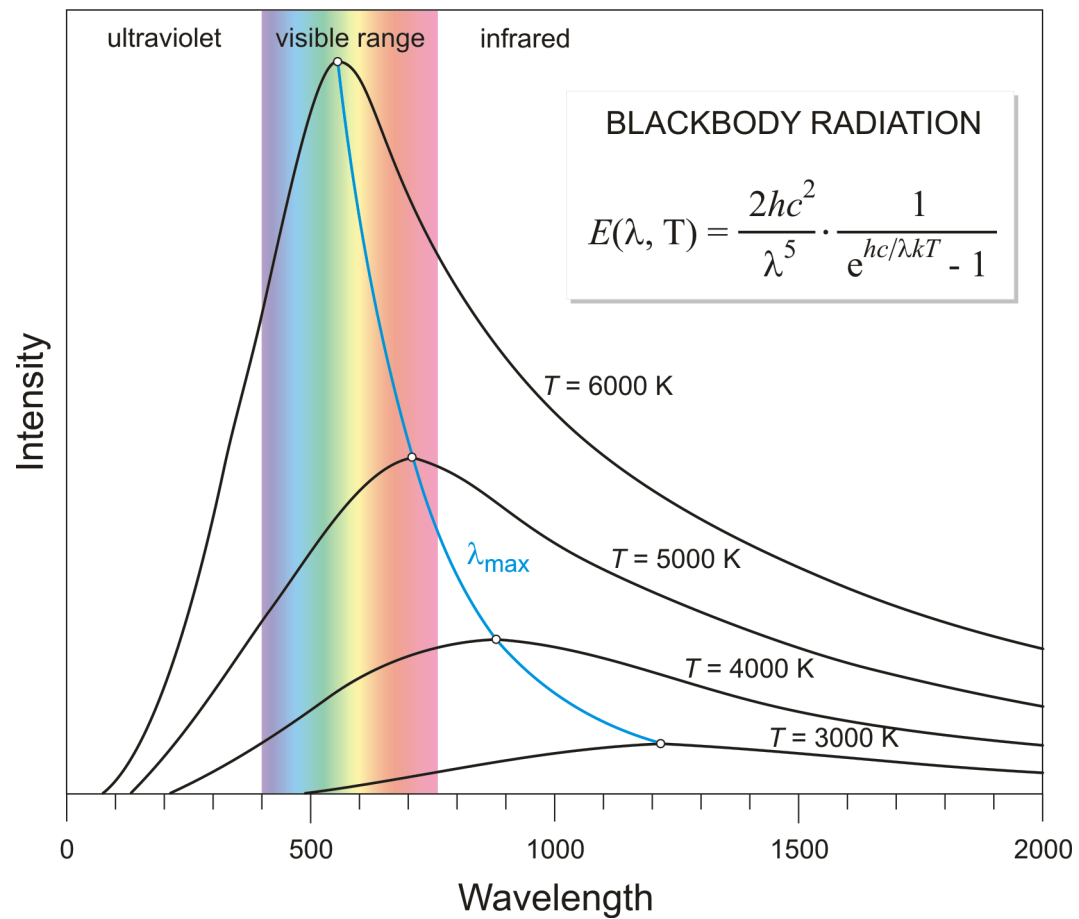
$$\frac{U}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk 4\pi k^2 \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (32)$$

Oznaczając

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) \quad (33)$$

widzimy, że *gęstość energii fotonów o częstotliwości ω* wynosi

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (34)$$



Źródło rysunku: Chemistry glossary

Ciało doskonale czarne

Ciało doskonale czarne pochłania wszelkie promieniowanie elektromagnetyczne, jakie na nie pada, niezależnie od częstotliwości, polaryzacji czy kąta padania. **Pochłania** całe promieniowanie, niczego nie odbija ani nie transmituje. Ciało doskonale czarne nie wymienia z otoczeniem energii pod postacią pracy*. Jeśli żądamy, aby **ciało doskonale czarne pozostało w równowadze termodynamicznej**, **ciało doskonale czarne musi emitować promieniowanie** (promieniowanie ciała doskonale czarnego), przy czym

- Ciało doskonale czarne jest **emiterem idealnym**: emituje *co najmniej* tyle samo energii termicznej, co dowolne inne ciało w tej samej temperaturze.

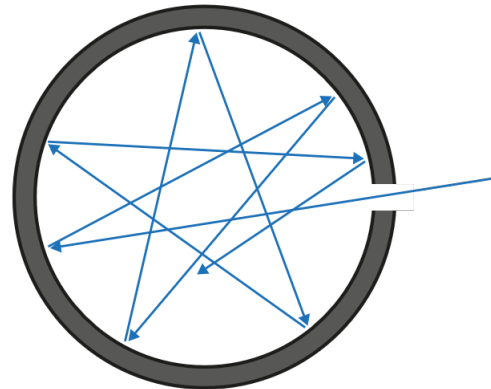
*W zasadzie ciało doskonale czarne *nie powinno* wymieniać z otoczeniem energii inaczej, niż pod postacią promieniowania, ale niekiedy rozważa się stabilizację temperatury za pomocą termostatu.

- Ciało doskonale czarne jest **emiterem dyfuzyjnym** (rozproszonym): na każdą jednostkę powierzchni prostopadłej do danego kierunku, emituje energię izotropowo, niezależnie od kierunku.

Jaki jest rozkład promieniowania ciała doskonale czarnego? Promieniowanie musi pozostawać w równowadze z ciałem doskonale czarnym, które jest jego źródłem, a więc musi mieć taką temperaturę, jak to ciało doskonale czarne. Jest to zatem promieniowanie elektromagnetyczne, w stanie równowagi, o określonej temperaturze. Wiemy już, że gęstość (rozkład) takiego promieniowania dana jest **rozkładem Plancka (34)**.

Ciało doskonale czarne w praktyce

1. *Wnęka z dziurką.* Mała wnęka, o ścianach wewnętrznych całkowicie nieprzezroczystych, utrzymywana w stałej temperaturze przez zewnętrzny termostat.



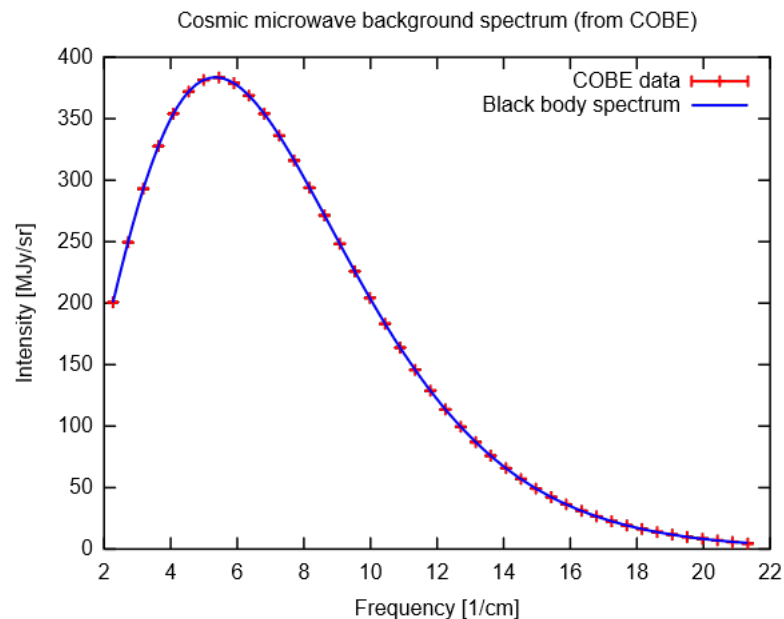
Promieniowanie może wpadać do wnęki przez niewielki otworek, a prawdopodobieństwo, że zostanie natychmiast odbite spowrotem na zewnątrz, jest bardzo niewielkie. Po wielokrotnych odbiciach promieniowanie termalizuje się i ostatecznie jest emitowane przez otworek. Tak

w XIX wieku eksperymentalnie badano widmo promieniowania ciała doskonale czarnego. Wnęka nie jest *idealnym* modelem ciała doskonale czarnego, gdyż, po pierwsze, nie ma substancji idealnie nieprzezroczystych, po drugie, model załamuje się dla fal dłuższych, niż rozmiar wnęki (czyli dla niskich częstotliwości).

2. Gwiazdy[†]. Gwiazda pochłania prawie całe padające na nią promieniowanie, więc zgodnie z definicją, jest ciałem doskonale czarnym. Stałą temperaturę zapewniają gwiazdziej reakcje termojądrowe lub inne procesy w wygasłych gwiazdach. Gwiazda pozostaje w równowadze ze swoim polem promieniowania: rozkład promieniowania gwiazdy ma charakter Planckowski (plus linie widmowe od charakterystycznych pierwiastków).

[†]Jest to przykład nieoczywisty z dydaktycznego punktu widzenia, ale bardzo dobry, do niedawna najlepszy ☺.

3. Promieniowanie mikrofalowe tła (*CMB, Cosmic Microwave Background Radiation*). Gdy satelita COBE na początku lat '90 XX wieku dokładnie zmierzył rozkład mikrofalowego tła, okazało się, że jest to *najdoskonalszy* przykład doświadczalnie uzyskanego rozkładu Plancka.



W skali rysunku błędy punktów pomiarowych mieściłyby się w grubości linii, jaką narysowano rozkład teoretyczny. Kierownicy głównych

projektów naukowych COBE, George Smoot i John Mather, otrzymali w 2006 Nagrodę Nobla.

Żyjemy we wnętrzu wnęki rezonansowej, którą jest cały Wszechświat.