

Wykład 12

Rozkład wielki kanoniczny i statystyki kwantowe

dr hab. Agata Fronczak, prof. PW

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska

1 stycznia 2017

Plan prezentacji

- 1 Rozkład wielki kanoniczny
- 2 Własności wielkiego rozkładu kanonicznego
- 3 Przykład: Klasyczny gaz doskonały
- 4 Statystyki kwantowe
 - Rozkład Fermiego-Diraca
 - Rozkład Bosego-Einsteina
- 5 Pytania kontrolne

Zespół wielki kanoniczny i rozkład wielki kanoniczny

Zespół wielki kanoniczny to zespół statystyczny stosowany do opisu termodynamicznych własności układów, które mogą wymieniać z otoczeniem energię i cząstki. Badając takie układy zakłada się, że ich otoczenie ma ustaloną temperaturę i potencjał chemiczny: $T, \mu = \text{const.}$

Natomiast **rozkład kanoniczny** $P(\Omega)$ opisuje częstość, z jaką konkretne mikrostan Ω badanego układu pojawiają się w tym zespole.

Rozkład wielki kanoniczny ma postać:

$$P(\Omega) = \frac{e^{-\beta E(\Omega) + \beta \mu N(\Omega)}}{\Xi(\beta, \mu)}, \quad (1)$$

gdzie

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega) + \beta \mu N(\Omega)} \quad (2)$$

jest tzw. **wielką sumą statystyczną**, która pełni bardzo ważną rolę w opisie termodynamicznych własności układów otwartych.

Własności wielkiego rozkładu kanonicznego: średnie po rozkładzie

Średnia liczba cząstek:

$$\langle N \rangle = \sum_{\Omega} N(\Omega) P(\Omega) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}, \quad (3)$$

Średnia energia:

$$\langle E \rangle = \sum_{\Omega} E(\Omega) P(\Omega) = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle. \quad (4)$$

Logarytm wielkiej sumy statystycznej

Wielki potencjał termodynamiczny

Można pokazać, że logarytm wielkiej sumy statystycznej w wielkim zespole kanonicznym, definiuje *wielki potencjał termodynamiczny*:

$$\Phi = pV = -k_B T \ln \Xi. \quad (5)$$

W wielu wypadkach powyższe równanie można traktować jak równanie stanu.

Multiplikatywność wielkiej sumy statystycznej

Wielka suma $\Xi(\beta, \mu)$ występująca w rozkładzie wielkim kanonicznym, ma cechę *multiplikatywności*, tak samo, jak zwykła suma statystyczna $Z(\beta)$ występująca w rozkładzie kanonicznym.

Korzystając z tej cechy można na przykład pokazać, że wielka suma statystyczna, Ξ , układu otwartego składającego się z nieoddziałujących i nierozróżnialnych cząsteczek oraz będącego w kontakcie z otoczeniem o stałej temperaturze i stałym potencjale chemicznym, $T, \mu = \text{const}$, może być zapisana w postaci:

$$\Xi(\beta, \mu) = e^{e^{\beta\mu} Z_1(\beta)}, \quad (6)$$

gdzie $Z_1(\beta)$ oznacza zwykłą (tj. kanoniczną) sumę statystyczną pojedynczej cząsteczki w tym układzie.

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\Omega} e^{-\beta(E(\Omega) - \mu N(\Omega))} \quad (7)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\Omega_N} e^{-\beta E(\Omega_N)} \quad (8)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \left(\frac{1}{N!} Z(\beta, N) \right) \quad (9)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\beta\mu} Z_1(\beta) \right)^N = \exp[e^{\beta\mu} Z_1(\beta)]. \quad (10)$$

Przykład: Klastyczny gaz doskonały

Oblicz wielką sumę statystyczną klasycznego gazu doskonałego o temperaturze T i potencjale chemicznym μ . Wyznacz średnią liczbę cząsteczek gazu w objętości V oraz znajdź ich średnią energię. Załóż, że cząsteczki gazu są nierozróżnialne.

Wielką sumę statystyczną klasycznego gazu doskonałego wyznaczamy z wyprowadzonego przed chwilą wzoru:

$$\Xi(\beta, \mu) = \exp[e^{\beta\mu} Z_1(\beta, V)], \quad (11)$$

gdzie

$$Z_1(\beta, V) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (12)$$

jest zwykłą sumą statystyczną pojedynczej cząsteczki gazu, zaś

$$\lambda = \lambda(\beta) = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}, \quad (13)$$

reprezentuje długość fali de'Broglie'a, która zależy od temperatury gazu.

Średnią liczbę cząsteczek gazu w objętości V wyznaczamy ze wzoru (3):

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = e^{\beta\mu} Z_1(\beta, V) = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (14)$$

zaś średnią energię gazu ze wzoru (4):

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = -e^{\beta\mu} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = \left(-e^{\beta\mu} Z_1\right) \left(\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta}\right) = -\langle N \rangle \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \langle N \rangle \langle \varepsilon \rangle, \quad (15)$$

gdzie $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ jest średnią energią pojedynczej cząsteczki.

Statystyki kwantowe

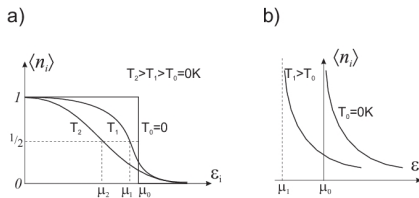
W wielu zastosowaniach niezbędna jest znajomość średniej liczby określonych cząstek kwantowych (np. elektronów, fotonów, fononów ...) w poszczególnych stanach kwantowych. Informacji takiej dostarczają **statystyki kwantowe**, które można wyprowadzić z wielkiego rozkładu kanonicznego.

Statystyki kwantowe opisują średnie liczby cząstek w stanach kwantowych o zadanej energii. Statystyki te wyprowadza się traktując pojedyncze stany kwantowe jak układy otwarte (tj. takie, które mogą wymieniać cząstki z innymi stanami kwantowymi).

Można pokazać, że średnia liczba cząstek w stanie o energii ϵ zależy od tego, czy rozważane cząstki są **fermionami**, czy **bozonami** (tzn. czy spełniają **zakaz Pauliego**, czy nie), i jest równa:

$$\langle N_{f,b} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1}, \quad (16)$$

gdzie górny znak, $+$, odnosi się do fermionów ('f'), a dolny, $-$, do bozonów ('b').



Rysunek: a) Rozkład Fermiego-Diraca i b) rozkład Bosego-Einsteina dla kilku wartości temperatury.

Rozkład Fermiego-Diraca

Zakaz Pauliego:

W dowolnym stanie kwantowym może przebywać co najwyżej jeden fermion, $n = 0, 1$.

Wielka suma statystyczna stanu kwantowego:

$$\Xi_f = \sum_{n=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}. \quad (17)$$

Średnia liczba fermionów w stanie kwantowym o energii ε :

$$\langle N_f \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_f}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (18)$$

Własności rozkładu Fermiego-Diraca

... zostały omówione w skrypcie, str. 117.

Rozkład Bosego-Einsteina

Zakaz Pauliego ...

nie dotyczy bozonów. W dowolnym stanie kwantowym może przebywać ich dowolna liczba, $n = 0, 1, 2, \dots$

Wielka suma statystyczna stanu kwantowego:

$$\Xi_b = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n} \stackrel{\mu \leq 0}{=} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}. \quad (19)$$

Średnia liczba bozonów w stanie kwantowym o energii ε :

$$\langle N_b \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_b}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}. \quad (20)$$

Własności rozkładu Bosego-Einsteina

... zostały omówione w skrypcie, str. 119.

Pytania kontrolne

- 1 Podaj wzór na rozkład prawdopodobieństwa mikrostanów w zespole wielkim kanonicznym. Do opisu jakich układów stosuje się ten rozkład.
- 2 Pokaż, że wzór opisujący średnią liczbę cząstek w wielkim rozkładzie kanonicznym ma postać:

$$\langle N \rangle = \sum_{\Omega} N(\Omega) P(\Omega) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}.$$

- 3 Co to jest rozkład Fermiego-Diraca. Podaj wzór i omów własności tego rozkładu.
- 4 Co to jest rozkład Bosego-Einsteina. Podaj wzór i omów własności tego rozkładu.