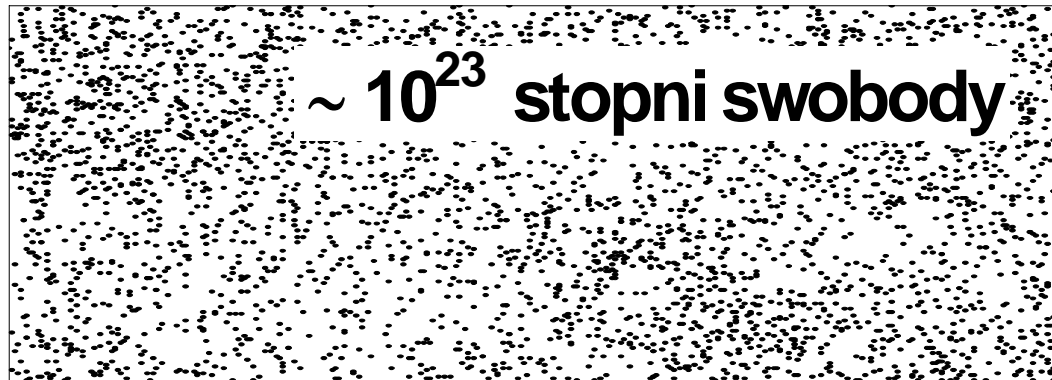


## *Mikrostany i rozkład mikrokanoniczny*

**Układ cząstek**



**(klasyczny bądź  
kwantowy)**

- **Układ (rozważany kwantowo mechanicznie) wykonuje niesłychanie szybkie, chaotyczne przejścia pomiędzy swoimi stanami kwantowymi;**
- **Jeśli patrzymy na układ klasycznie, możemy powiedzieć, że cząstki poruszają się po chaotycznych trajektoriach.**

$$\hat{H} |i\rangle = E(i) |i\rangle$$

(a) zbiór nieoddziaływujących oscylatorów (kwantowo):

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \sum_i \omega_i^2 \hat{x}_i$$

$$1 - \text{oscylator} : \quad \hat{H} |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) |n\rangle$$

$$|i\rangle \equiv |n\rangle$$

**N** – identycznych oscylatorów (o tych samych częstościach)

$$\hat{H} |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = \hbar\omega \left(n_1 + n_2 + \dots + n_N + \frac{1}{2} N\right) |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$$

$\{n, n_\alpha = 0, 1, \dots\}$

$$|i\rangle \equiv |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$$

- Pomiar makroskopowy jest czuły jedynie na pewne uśrednione własności tego ‘ogromu stanów kwantowych’.
- W konsekwencji: uzasadniony jest opis probabilistyczny układów makroskopowych.
- Zabieg taki prowadzi do interpretacji mikroskopowej pojęć wprowadzonych na gruncie termodynamiki fenomenologicznej.
- Prawdopodobieństwa wprowadzane na przestrzeni mikrostanów układu (na początek nie dyskutowane są tzw. statystyki kwantowe)
- MIKROSTAN: zastaw wszystkich liczb kwantowych potrzebnych do opisu stanu układu.

$$\hat{H} |i\rangle = E(i) |i\rangle$$

Zespół liczb kwantowych charakteryzujących Stan (będziemy rozważać reprezentację energetyczną)

**(b) zbiór nieoddziaływujących cząstek punktowych:**

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

$$\hat{H} |\vec{n}_1, \vec{n}_2, \dots, \vec{n}_N\rangle = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (\vec{n}_1^2 + \vec{n}_2^2 + \dots + \vec{n}_N^2) |\vec{n}_1, \vec{n}_2, \dots, \vec{n}_N\rangle$$

$$\vec{n}_\alpha = [n_{\alpha x}, n_{\alpha y}, n_{\alpha z}], \quad n_{\alpha i} = 1, 2, \dots$$

$$|i\rangle \equiv |\vec{n}_1, \vec{n}_2, \dots, \vec{n}_N\rangle$$

**(c) (a) + (b) klasycznie**

$$i \equiv \{q_1, \dots, q_{3N}; p_1, \dots, p_{3N}\}$$

# Przypis

- \* cząstka w sześciennym pudle o rozmiarach  $L^3$
- \* quasi-kwantowe liczenie stanów:

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) =$$

$$A \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi x}{L} \sin \frac{n_z \pi x}{L}$$

$$\mathcal{E}_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) =$$

$$\frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

## Uwaga:

- \* Klasycznie: dany punkt w przestrzeni fazowej odpowiada dokładnie jednemu mikrostanowi ruchu całego układu
- \* Kwantowo: mikrostan jednej cząsteczki wyznaczony trójką liczb kwantowych, takich że

$$R_\varepsilon = n = \frac{L}{h} \sqrt{8m\varepsilon}$$

## Liczba mikrostanów i jej związek z entropią:

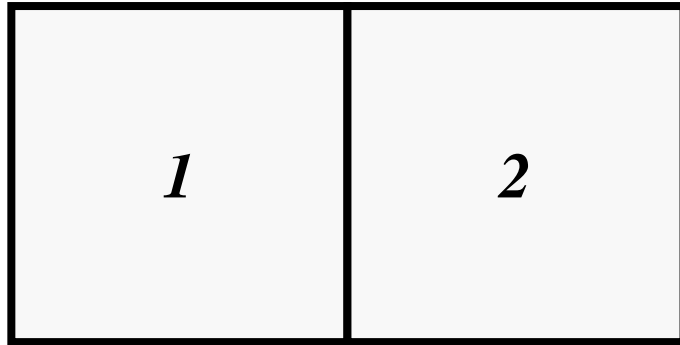
Niech stan układu  $|i\rangle \equiv |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ , a każdy z atomów może zajmować poziomy energetyczne  $\{\epsilon_{n_\alpha}\}$ . Wtedy

$\Omega(U, V, N)$  : liczba mikrostanów

o energii  $U (\equiv E)$  dana jest przez liczbę rozwiązań równania

$$U = \sum_{\{\alpha\}} \epsilon_{\{n_\alpha\}} : \Omega = \sum_{\{n_\alpha\}} \delta \left( U - \sum_{\{\beta\}} \epsilon_{\{n_\beta\}} \right)$$

Zobaczymy teraz, że entropia musi się wiązać z  $\Omega(U, V, N)$



$$\Omega_{12} \sim \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

$\Omega_1$

$\Omega_2$

*Brak oddziaływania  
między podukładami*

*(liczba mikrostanów dwóch kostek do gry =  $6 \cdot 6$   
podczas gdy dla każdej z osobna mamy 6*



# Entropia rozkładu prawdopodobieństwa

- \* Entropię wprowadzić można używając pojęć informatycznych (miara nieoznaczoności, braku informacji o układzie)
- \* Dane stany 1,2, ..., r realizowane w próbkowaniu tak, że obserwacja stanu „i”  $Np_i$

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r (Np_i)!}$$

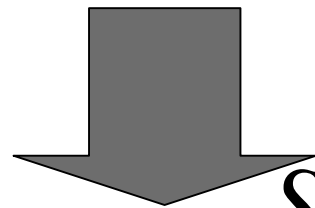
$$H = -\sum_{i=1}^r p_i \ln p_i$$

$$0 = d/dp_i H$$

$$H_1 = -\sum_{i=1}^r p_i \ln p_i + \lambda p_i \Rightarrow -\ln p_i - 1 - \lambda = 0$$

$$p_i = e^{\lambda-1}, r e^{\lambda-1} = 1$$

$$p_i = 1/r$$



$$S = H \approx \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Omega_N$$

*W istocie...*

$$\ln \Omega_N = \ln \frac{N!}{\prod_{i=1} (Np_i)!} = \ln(N!) - \ln \prod_{i=1} (Np_i)! =$$

$$\ln N! - \sum_i \ln (Np_i)! \approx N \ln N - N - \sum_i [(Np_i) \ln (Np_i) - Np_i]$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Omega_N = \ln N - \sum_i p_i \ln Np_i = -\left\{ \sum_i p_i \ln Np_i - \ln N \sum_i p_i \right\}$$

$$= -\sum_i p_i (\ln Np_i - \ln N) = -\sum_i p_i \ln p_i$$

*Zatem, aby zinterpretować entropię, potrzebujemy addytywnej wielkości, która mierzy liczbę mikrostanów dostępnych dla układu.*

**Jedynym (!) rozwiązaniem jest identyfikacja entropii z logarytmem liczby dostępnych mikrostanów:**

$$S \stackrel{\text{df}}{=} k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

*(do zagadnienia addytywności jeszcze wrócimy)*

## *Rozkład mikrokanoniczny*

$$S \stackrel{\text{df}}{=} k_B \ln \Omega (E, V, N)$$

*Einstein nazywał tę formułę ZASADĄ BOLTZMANNNA*

Współczynnik proporcjonalności  $k_B$  wybiera się tak, aby

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

zgadzała się ze skalą temperatury absolutnej, którą poprzednio wprowadziliśmy:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$S \stackrel{\text{df}}{=} k_B \ln \Omega (E, V, N)$$

*Powyższy wzór na entropię jest jednym z najważniejszych wzorów w fizyce. Został po raz pierwszy zapostulowany przez Boltzmann.*

*Uwaga 1*

**Aby istniała addytywność entropii, potencjał oddziaływania między atomami (cząstkami) etc. musi być krótkozasięgowy, tzn. zanikać szybciej niż**

$$r^{-d}$$

**(d – wymiar przestrzeni w której jest nasz układ – zwykle  $d \leq 3$ )**

tzn. liczymy

$$\Omega(E, \delta E, \dots) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{E \leq E_{\{i\}}(N, V, X) \leq E + \delta E} 1$$

Można również liczyć (przy przeskalowaniu stanu podstawowego do energii  $E_0 = 0$ ) pełną sumę stanów

$$\Omega_0(E, \dots) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{0 \leq E_{\{i\}}(N, V, X) \leq E} 1$$

(wszystkie stany wewnątrz sfery)

Wtedy definiuje się tzw. gęstość stanów:  $D(E) = \frac{\partial}{\partial E} \Omega_0(E, N, \dots)$

i  $\boxed{\Omega(E, \delta E, \dots) = D(E) \delta E}$

***Uwaga***

$$\text{Mając } \mathbf{S} = k_B \ln[ \Omega_0 (\mathbf{E}) ] \simeq k_B \ln[ \Omega (\mathbf{E}) ]$$

*Możemy wyliczyć wszystkie pozostałe funkcje termodynamiczne (przypomnienie z termodynamiki):*

$$\mathbf{S} = \frac{1}{T} \mathbf{U} + \frac{p}{T} \mathbf{V} - \frac{\mu}{T} \mathbf{N} \qquad \mathbf{U} = \mathbf{E}$$
$$d\mathbf{S} = \frac{1}{T} d\mathbf{U} + \frac{p}{T} d\mathbf{V} - \frac{\mu}{T} d\mathbf{N}$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{U}, \mathbf{N}} ; \qquad \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{U}} \right)_{\mathbf{V}, \mathbf{N}} ; \qquad \frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{\mathbf{U}, \mathbf{V}}$$

### ***III ZASADA TERMODYNAMIKI...***

*Wprowadzona entropia jest także konsystentna z III Zasadą Termodynamiki (Nernst)*

*Entropia ( na czastkę) układu w zerze bezwzględny jest uniwersalną stałą (niezależną od żadnych parametrów) dla wszystkich ciał. Można więc przyjąć*

*$S=0$  (dla  $T=0$ ): jest to podsumowanie danych eksperymentalnych w pobliżu  $T\sim 0$*



## konsekwencje (ćwiczenia)

$$C_x \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

### *Interpretacja statystyczna*

W temperaturze zera bezwzględnego układ znajduje się w stanie podstawowym, tj. w stanie o najniższej energii. Jeśli stan podstawowy nie jest zdegenerowany, wtedy

$$\Omega(E_{\min}, V, N) = 1 \quad \text{i} \quad S = 0.$$

Jeśli stan podstawowy jest zdegenerowany a stopień degeneracji  $g \approx N$ , wtedy entropia

$$S = k_B \ln g \approx k_B \ln N$$

(zatem znika w przeliczeniu na cząstkę – zgodnie z III z. t.)

***Przykład: Model dwustanowy***

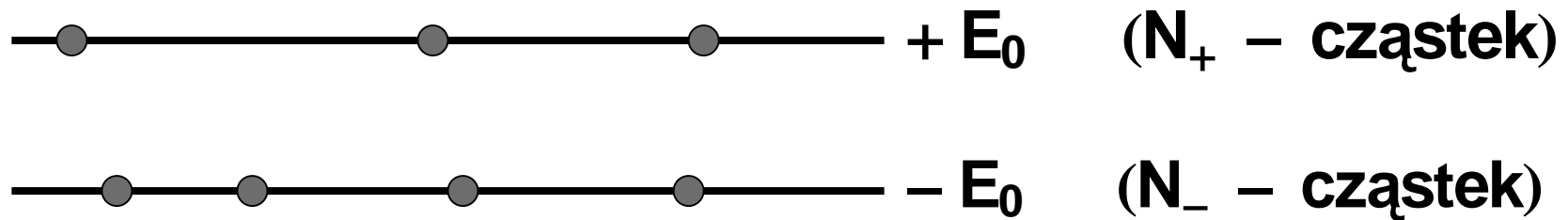
**Dygresja matematyczna :**

**Wzór Stirlinga :**

$$\Gamma(m) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{m-1} dx \quad (\text{f.cja gamma Eulera})$$

$$\Gamma(y+1) = y! \sim y^{y+\frac{1}{2}} e^{-y} \sqrt{2\pi} \quad (\text{dowieść})$$

$$\begin{aligned} \ln y! &\sim \left(y + \frac{1}{2}\right) \ln y - y + \ln \sqrt{2\pi} \\ &= y \ln y - y + \mathcal{O}(\ln y) \end{aligned}$$



Zbiór  $N$  – nieoddziaływujących cząstek, każda może przyjmować tylko jedną z dwóch energii:  $-E_0$ ,  $+E_0$

(np. nieoddziaływujące spiny w zwnętrznym polu magnetycznym

mają energię:  $-h\mu_0 \hat{s}_{i,z}$      $s_{i,z} = \pm \frac{1}{2}$ )

—●—●—●— +  $E_0$  ( $N_+$  – cząstek)

—●—●—●—●— -  $E_0$  ( $N_-$  – cząstek)

Niech całkowita energia wynosi:

$$E = ME_0 = N_+ E_0 - N_- E_0 = (N_+ - N_-) E_0$$

$$\begin{cases} N = N_+ + N_- \\ M = N_+ - N_- \end{cases} \rightarrow \begin{cases} N_- = \frac{1}{2} (N - M) = \frac{1}{2} N \left(1 - \frac{E}{NE_0}\right) \\ N_+ = \frac{1}{2} (N + M) = \frac{1}{2} N \left(1 + \frac{E}{NE_0}\right) \end{cases}$$

wtedy

$$\Omega(E, N) = \Omega(ME_0, N) = \binom{N}{N_-} = \frac{N!}{N_-! N_+!}$$

*Zatem mamy:*

$$\ln y! = y \ln y - y + O(\ln y)$$

$$S(E, N) = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_-! N_+!} \right) = k_B [ \ln N! - \ln N_-! - \ln N_+! ]$$

wzór Stirlinga  
 $\approx$

$$\begin{aligned} & k_B \{ N \ln N - N - N_- \ln N_- + N_- \\ & \quad - N_+ \ln N_+ + N_+ \} \\ &= k_B \{ (N_+ + N_-) \ln N - N_- \ln N_- \\ & \quad - N_+ \ln N_+ \} \\ &= -k_B \{ N_- \ln (N_- / N) + N_+ \ln (N_+ / N) \} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} N_- = \frac{1}{2} (N - M) = \frac{1}{2} N \left( 1 - \frac{E}{NE_0} \right) \\ N_+ = \frac{1}{2} (N + M) = \frac{1}{2} N \left( 1 + \frac{E}{NE_0} \right) \end{cases}$$

$$E = M E_0 = N_+ E_0 - N_- E_0 = (N_+ - N_-) E_0$$

$$\begin{cases} N = N_+ + N_- \\ M = N_+ - N_- \end{cases} \rightarrow \begin{cases} N_- = \frac{1}{2} (N - M) \\ N_+ = \frac{1}{2} (N + M) \end{cases}$$

$$\begin{cases} N_- = \frac{1}{2} (N - M) = \frac{1}{2} N \left(1 - \frac{E}{N E_0}\right) \\ N_+ = \frac{1}{2} (N + M) = \frac{1}{2} N \left(1 + \frac{E}{N E_0}\right) \end{cases}$$

$$S(E, N) = -k_B \{ N_- \ln(N_-/N) + N_+ \ln(N_+/N) \}$$

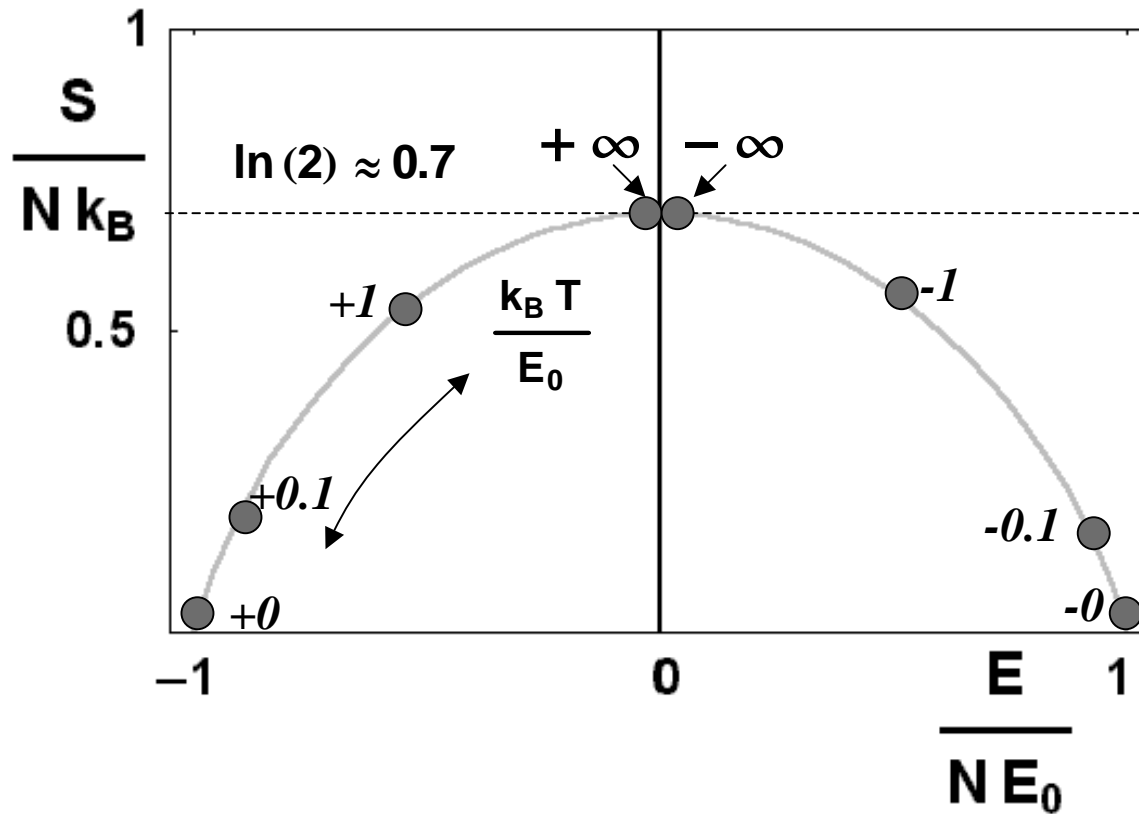

---

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N \stackrel{E=ME_0}{=} \frac{1}{E_0} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{1}{E_0} \left[ \frac{\partial S}{\partial N_-} \frac{\partial N_-}{\partial M} + \frac{\partial S}{\partial N_+} \frac{\partial N_+}{\partial M} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \frac{k_B}{E_0} \ln \frac{N - M}{N + M} = \frac{1}{2} \frac{k_B}{E_0} \ln \frac{1 - \frac{E}{N E_0}}{1 + \frac{E}{N E_0}}$$

$$\frac{S(E, N)}{N k_B} = \ln(2) - \frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{E}{N E_0}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N E_0}\right) + \left(1 + \frac{E}{N E_0}\right) \ln \left(1 + \frac{E}{N E_0}\right) \right\}$$

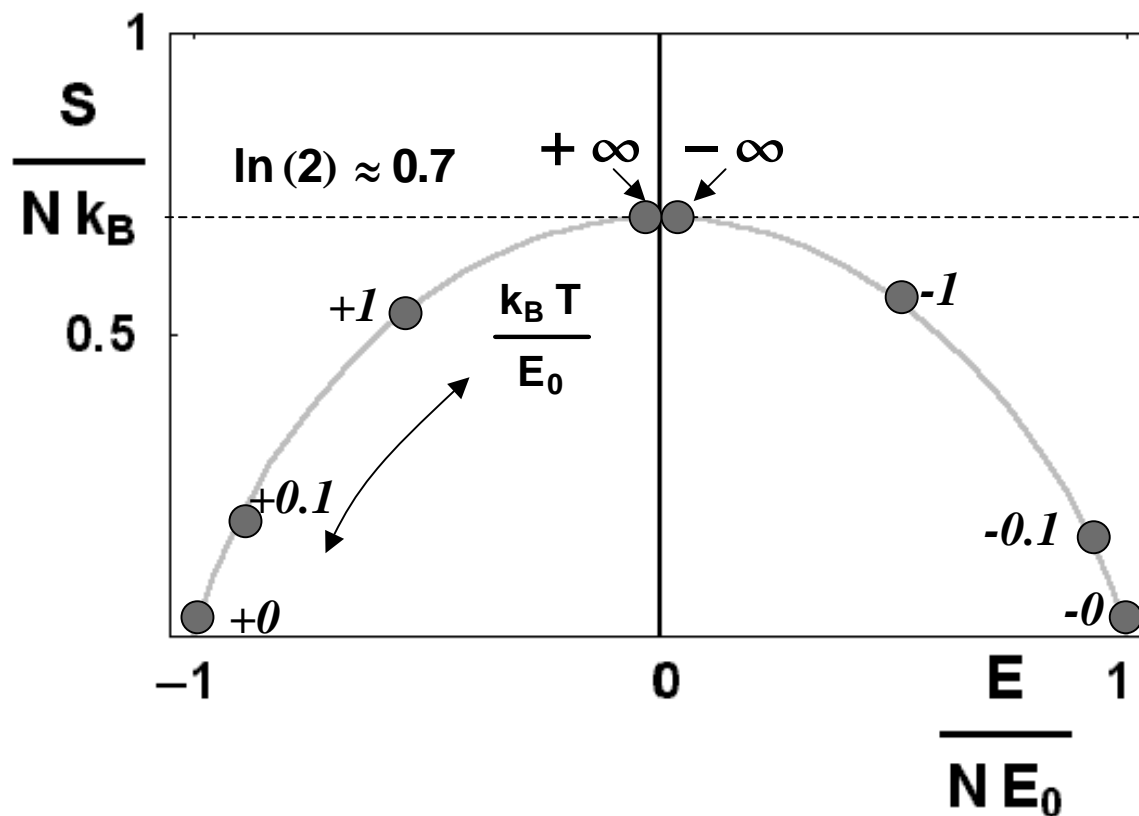
$$\frac{E_0}{k_B T} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \frac{E}{N E_0}}{1 + \frac{E}{N E_0}}$$



$$\frac{E_0}{k_B T} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \frac{E}{NE_0}}{1 + \frac{E}{NE_0}}$$

●●● +  $E_0$  ( $N_+$  – cząstek)

●●● -  $E_0$  ( $N_-$  – cząstek)





$$\frac{E_0}{k_B T} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \frac{E}{NE_0}}{1 + \frac{E}{NE_0}}$$

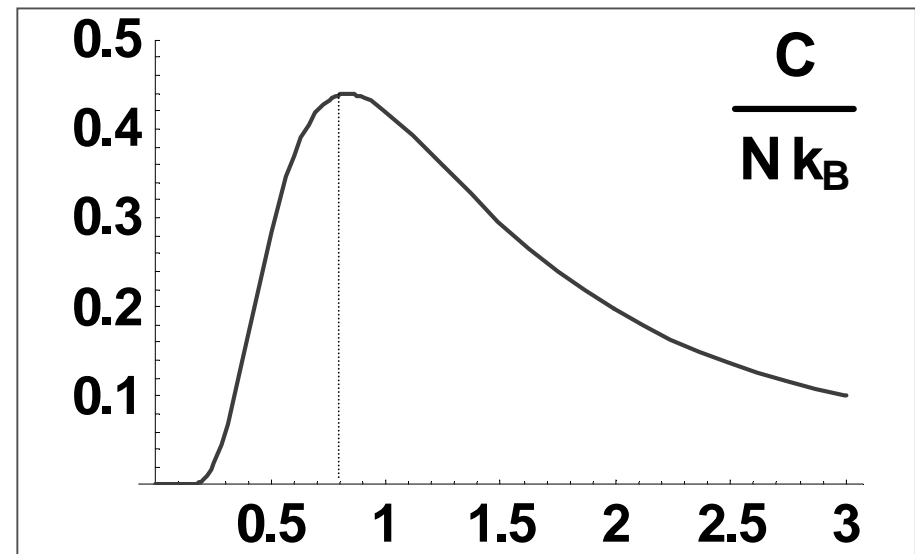
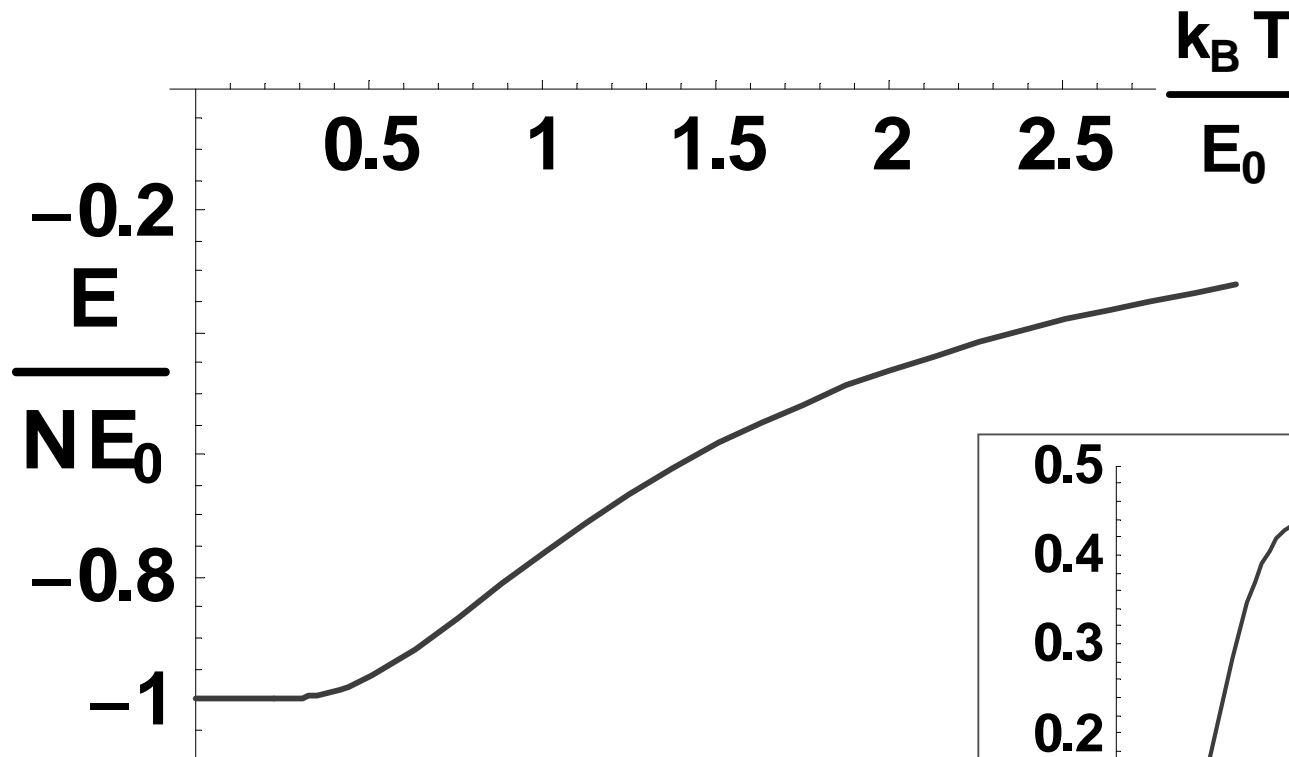
$$(E=U)$$

$$(dU = TdS + \mu dN); \quad \frac{E}{NE_0} = -\tanh\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

$$C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_N = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_N \Rightarrow \frac{C}{N k_B} = \left( \frac{E_0}{k_B T} \right)^2 / \cosh^2 \left( \frac{E_0}{k_B T} \right)$$

$$(dU = TdS + \mu dN); \quad \frac{E}{NE_0} = -\tanh\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N \Rightarrow \frac{C}{Nk_B} = \left(\frac{E_0}{k_B T}\right)^2 / \cosh^2\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)$$



*Ciepło właściwe Shottky'ego:*

Czym zastąpić kwantową sumę po stanach w granicy klasycznej:

$$E(\{i\}) \rightarrow E \equiv H(\{p, q\})$$

*Chcielibyśmy aby wzory kwantowe przechodziły w klasyczne gdy  $h \rightarrow 0$  (lub  $T$  bardzo duże). Klasycznie stan układu definiujemy w '6N'-wymiarowej przestrzeni fazowej (p,q).*

*Zatem*

$$\sum_{\{i\}} \dots \rightarrow \int d^{3N} p d^{3N} q$$

*Ale czy to wystarczy?*

***NIE!***

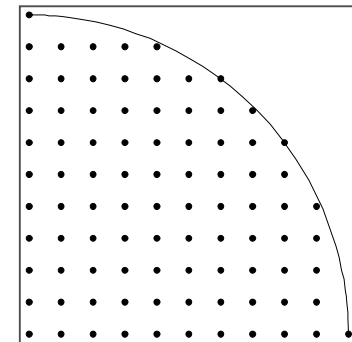
*Weźmy np. kwantową cząstkę swobodną w pudle  
(zakładamy periodyczne warunki brzegowe na ściankach).*

*Wtedy*

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}; \quad E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$
$$p_\alpha = \frac{n_\alpha h}{L}, \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

stąd np.

$$\Omega_0^{\text{kw}}(E) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{E_{\{n\}} \leq E} 1 = \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq \frac{2mL^2}{h^2} E)}} 1 \sim \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2mL^2}{h^2} E \right)^{\frac{3}{2}}$$
$$= \frac{4}{3} \pi \frac{V}{h^3} (2mE)^{\frac{3}{2}}$$



Dla porównania ta sama wielkość policzona klasycznie:

$$\Omega_0^{\text{kl}}(\mathbf{E}) \stackrel{\text{df}}{=} \int_{p^2 \leq 2m\mathbf{E}} d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{q} = V \frac{4}{3} \pi (2m\mathbf{E})^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{\Omega_0^{\text{kl}}}{\Omega_0^{\text{kw}}} \sim \frac{1}{h^3} \rightarrow \boxed{\sum_{\{i\}} \dots \rightarrow \int \frac{d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{q}}{h^3}} \text{ (dla 1 cząstki)}$$

$$\boxed{\sum_{\{i\}} \dots \rightarrow \int \frac{d^{3N}\mathbf{p} d^{3N}\mathbf{q}}{h^{3N}}} \text{ (dla N cząstek)}$$

*W mechanice kwantowej cząstki identyczne są nierozróżnialne -co prowadzi do pojęcia statystyk Bosego i Fermiego; W granicy  $h \rightarrow 0$  wiedzie to do czynnika  $1/N!$ . Zatem poprawna klasyczna suma stanów ma postać:*

$$\boxed{\sum_{\{\}} \dots \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{q}}{h^{3N}} \text{ (dla } N \text{ identycznych cząstek)}}$$

*Dowód nie jest łatwy - trochę o nim powiemy przy okazji omawiania macierzy gęstości*

## *Uwaga*

*Czynnik  $1/N!$  był trudny do zrozumienia przed wprowadzeniem zasady nierozróżnialności cząstek na poziomie kwantowym. Niemniej jednak od dawna wiadano o konieczności jego wprowadzenia, bowiem bez niego entropia nie była wielkością ekstensywną w granicy klasycznej.*

dla niepunktowych cząstek: identyfikujemy położenia i pędy uogólnione jak uczy mechanika klasyczna

$$\sum_{\{i\}} \dots \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^f p d^f q}{h^f}$$

dla cząstek nieidentycznych:

$$\sum_{\{i\}} \dots \rightarrow \frac{1}{N_A! N_B! \dots} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N}}; \quad N_A + N_B + \dots = N$$