Семинар 1. Квантовая статистика. Квантовые эффекты в идеальном газе

1.1 Эргодическая гипотеза и ETH

В классическом случае статистическую физику мы строили на основе трёх объектов:

- Фазовое пространство Γ
- Поток T^t, который порождается гамильтонианом H
- Инвариантная относительно потока T^t мера в фазовом пространстве ρ

Мы утверждали, что у системы с гамильтонианом $H = H(p,q)$ в фазовом пространстве существует функция распределения $\rho = \rho(p,q)$, которая и есть инвариантная относительно уравнений Гамильтона мера. Это можно записать в виде

$$\int_\Gamma d\mu(p,q) f(p,q) = \lim_{T\to\infty} \int_0^T ds\, f(T^s(p_0,q_0)), \tag{1.1}$$

где T^s есть поток в фазовом пространстве, а $f = f(p,q)$ интегрируемая функция. В квантовом случае ситуация меняется, аналогами этих трех объектов будут:

- Гильбертово пространство состояний $\mathcal{H}$
- Оператор эволюции в виде $\mathcal{E}[\bullet] = U_t[\bullet]U_t^\dagger$, $U_t = \exp\{-iHt\}$, где вместо $\bullet$ может стоять любой оператор
- Матрица плотности ρ, которая обладает свойством $\operatorname{tr}\rho = 1$

Гамильтониан квантовой системы можно представить в виде $H = \sum_n E_n \Pi_n$, где E_n его собственные значения, а Π_n проекторы в гильбертовом пространстве. Сделаем ряд утверждений,

1. Пусть в гильбертовом пространстве $\mathcal{H}$ выделен набор собственных значений V оператора H, например

$$V = \{E : E_0 \le E_n \le E_0 + \Delta E\}.$$

2. Пусть $\mathcal{H}_V$ часть гильбертова пространства, которая им соответствует

3. Пусть Π_V есть операторы ортогональной проекции, т.е.

$$\Pi_V = \sum_{E_n \in V} \Pi_n.$$

4. Пусть S_v есть набор квантовых состояний с носителем $\mathcal{H}_V$ и $\rho_V \in S_v$, причем

$$\forall n : [\rho_V, \Pi_n] = 0, \quad \rho_V = \Pi_V \rho_V = \rho_V \Pi_V.$$

Оператор A *термализуется*, если

$$\overline{A} = \langle A \rho_V \rangle \tag{1.2}$$

Имеется две гипотезы, которые называют **E**igenstate **T**hermalization **H**ypothesis. Обычно говорят о двух гипотезах,

Гипотеза 1.1: ETH-D

Оператор A удовлетворяет *диагональной гипотезе о термализации* (ETH-D), если

$$\Pi_n A \Pi_n = \langle A \rangle_V \Pi_n, \quad \forall E_n \in V,$$

где $\langle A \rangle = \mathrm{tr}(A\rho_V)$.

Гипотеза 1.2: ETH-O

Оператор A удовлетворяет *недиагональной гипотезе о термализации* (ETH-O) по V и ρ_V, если

$$\Pi_n A \Pi_m = 0, \quad \forall E_n,\, E_m \in V, \quad n \neq m.$$

Первая именуется *диагональной* (diagonal), вторая – *ортогональной* (orthogonal). Если наблюдаемая A термализуется, то она удовлетворяет ETH-D. Резюмируя, соберем все в таблицу,

классический мир	квантовый мир
гамильтониан (функция) H	гамильтониан (оператор) $\hat{H}$
скобка Пуассона $\{\bullet, \bullet\}$	коммутатор $[\bullet, \bullet]$
фазовое пространство Γ	Гильбертово пространство $\mathcal{H}$
поток T^t	оператор эволюции $\mathcal{E}[\bullet] = U_t[\bullet]U_t^\dagger$
функция распределения $\rho = \rho(p, q)$	матрица плотности ρ

Пусть $\{\Pi_n\}$ – это базис в гильбертовом пространстве $\mathcal{H}$, тогда он обладает полнотой и ортогональностью,

$$\langle \Pi_n | \Pi_m \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |\Pi_n\rangle\langle \Pi_n| = 1. \tag{1.3}$$

Кроме того, $H\Pi_n = E_n\Pi_n$, тогда любое состояние $|\Psi\rangle$ можно разложить по базису, то есть

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle\Pi_n|\Psi\rangle|\Pi_n\rangle \equiv \sum_n c_n|\Pi_n\rangle. \tag{1.4}$$

Рассмотрим систему из N частиц в координатном представлении, тогда $\Phi(q) = \langle q|\Psi\rangle$. Наблюдаемые имеют вид

$$\langle\mathcal{M}\rangle = \frac{\langle\Psi|\mathcal{M}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{\sum\limits_n c_n c_m^* \langle\Pi_n|\mathcal{M}|\Pi_m\rangle}{\sum\limits_n c_n^2}. \tag{1.5}$$

Теперь мы усредним по времени с учетом ETH-гипотез, что позволяет нам написать сначала $\overline{c_n^* c_m} = 0$, а для диагональных средних мы имеем

$$\overline{c_n^* c_n} = \begin{cases} 1, & E < E_n < E + \Delta E, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \tag{1.6}$$

Это позволяет квантовый аналог микроканонического ансамбля,

$$\rho = \sum_n w_n|\Pi_n\rangle\langle\Pi_m|, \quad w_n = \begin{cases} 1, & E < E_n < E + \Delta E, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \tag{1.7}$$

Число состояний в слое, как мы знаем, есть $\Delta\Gamma(E) = \operatorname{tr}\rho = \omega(E)\,\Delta E$, где $omega(E)$ есть плотность состояний (DoS), $\omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n)$. Отсюда сразу следуют выражения для канонического ансамбля,

$$\rho = e^{-\beta H} = \sum_n w_n|\Pi_n\rangle\langle\Pi_n|, \quad w_n = e^{-\beta E_n}, \tag{1.8}$$

а статсумма имеет вид $\mathcal{Z} = \operatorname{tr}[\exp(-\beta H)]$. Для большого канонического имеем

$$\rho = e^{-\beta pV - \beta H - \mu N}, \quad \mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N\, tr e^{-\beta H}, \quad z = e^{\beta\mu}. \tag{1.9}$$

1.2 Распределения Бозе и Ферми

Одночастичные квантовые состояния

Стоит напомнить, что фермионная и бозонная статистика – это чисто квантовый феномен. Многочастичные квантовые системы (а мы говорим про многочастичные системы с самого начала) описываются в терминах вторичного квантования.

Очевидно, что многочастичная квантовая система описывается многочастичной волновой функцией, которая обладает определенными свойствами относительно перестановки частиц (бозоны и фермионы). Для идеальных систем (без взаимодействия) такие многочастичные волновые функции есть ни что иное как (анти)симметричные комбинации одночастичных волновых функций (см. детерминант Слетера, в случае бозонов – перманент). Существует более удобный формализм для описания таких многочастичных систем, который называется формализмом *чисел заполнения*. Вы впервые столкнулись с таким формализмом, когда рассматривали квантовый гармонический осциллятор в терминах операторов рождения и уничтожения (их называют лестничными).

В случае многочастичных квантовых систем, формализм чисел заполнения оказывается весьма мощным инструментом. В отличие от простого осциллятора, для многочастичных квантовых систем операторы рождения (уничтожения) описывают рождение (уничтожение) частиц с определенным набором квантовых чисел. В простейшем случае эти квантовые числа есть попросту импульс, т.е. операторы рождают и уничтожают частицы с определенными импульсами. При этом, операторы удовлетворяют определенными коммутационным соотношениям, которые связаны со статистикой:

$$\begin{aligned} &[a_i, a_k^\dagger] = \delta_{ik}, \quad [a_i^\dagger, a_k^\dagger] = [a_i, a_k] = 0, \quad (\mathrm{B}), \\ &\{c_i, c_k^\dagger\} = \delta_{ik}, \quad \{c_i^\dagger, c_k^\dagger\} = \{c_i, c_k\} = 0, \quad (\mathrm{F}), \end{aligned} \tag{1.10}$$

где $\{A, B\} = AB + BA$ есть *антикоммутатор*. В терминах таких операторов, число частиц в i-ом состоянии описывается оператором $\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i$. Действие этих операторов на вектора (в Фоковском пространстве) устроено следующим образом:

$$a_i|n_1...n_i...\rangle = \sqrt{n_i}|n_1...n_i - 1...\rangle, \quad a_i^\dagger|n_1...n_i...\rangle = \sqrt{n_i + 1}|n_1...n_i + 1...\rangle, \tag{1.11}$$

где n_i есть число частиц в i-ом состоянии. Для фермионов все выглядит также, но надо просто помнить что число частиц в i-ом состоянии либо 0, либо 1.

Теперь нам надо понять как устроены *одночастичные* операторы в *многочастичных* системах. Пусть $F^{(1)}$ есть оператор аддитивной одночастичной величины, т.е. его можно представить в виде

$$F^{(1)} = \sum_a f_a^{(1)}. \tag{1.12}$$

Тогда в представлении чисел заполнения он будет выглядеть как

$$F^{(1)} = \int d\xi\, \Psi^\dagger(\xi) f^{(1)} \Psi(\xi), \tag{1.13}$$

где операторы $\Psi^\dagger$ и Ψ имеют следующее разложение по операторам рождения и уничтожения,

$$\Psi(\xi) = \frac{1}{V}\sum_{k,\sigma} e^{ik\xi} a_{k,\sigma}, \quad \Psi^\dagger(\xi) = \frac{1}{V}\sum_{k,\sigma} e^{-ik\xi} a_{k,\sigma}^\dagger. \tag{1.14}$$

Аналогично, двухчастичный оператор $F^{(2)}$ выглядит как

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \int \int d\xi \, d\xi' \Psi^\dagger(\xi') \Psi^\dagger(\xi) f^{(2)} \Psi(\xi') \Psi(\xi). \tag{1.15}$$

Этой короткой справки достаточно, чтобы перейти к изучению статфизики квантовых систем.

Вывод распределений из статсуммы

Пусть имеется квантовая система невзаимодействующих частиц со спектром ϵ_p, который описывается параметром p (параметр может быть как дискретным, так и непрерывным). Тогда число частиц n_p в состоянии p называется *числом заполнения*. Статсумма многочастичной квантовой системы имеет следующий вид

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\{n_p\}_N} \exp\left\{ -\beta \sum_p n_p \epsilon_p \right\}, \quad z \equiv e^{\beta\mu}, \tag{1.16}$$

где первая сумма пробегает по всем возможным числам частиц, а вторая сумма пробегает по числам заполнения с *заданным* числом частиц N. Двойную сумму можно переписать следующим образом

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_{p_0}} \sum_{n_{p_1}} \ldots \sum_{n_{p_k}} \ldots \left[\left(z e^{-\beta\epsilon_{p_0}} \right)^{n_{p_0}} \ldots \left(z e^{-\beta\epsilon_{p_k}} \right)^{n_{p_k}} \ldots \right] = \prod_p \left\{ \sum_n \left(z e^{-\beta\epsilon_p} \right)^n \right\}. \tag{1.17}$$

Для бозонов числа заполнения n_p могут быть любые, $n_p \in [0, \infty)$, а для фермионов $n_p \in \{0, 1\}$. Сумма в последней формуле представляет собой обычную геометрическую прогрессию. Просуммировав ряд, получаем

$$\mathcal{Z} = \begin{cases} \prod_p \left[1 - z e^{-\beta\epsilon_p} \right]^{-1}, & \text{B}, \\ \prod_p \left[1 + z^{-1} e^{+\beta\epsilon_p} \right]^{+1}, & \text{F}. \end{cases} \tag{1.18}$$

Важно отметить, что для сходимости ряда в случае Бозе статистики приходится требовать условия $\mu < 0$. Такой статсумме $\mathcal{Z}$ соответствует большой термодинамический потенциал, $\Omega = -pV = T \ln Z$. Тогда сразу находим, пользуясь свойством логарифма,

$$\Omega = \begin{cases} -T \sum_p \ln \left[1 - z e^{-\beta\epsilon_p} \right], & \text{B}, \\ +T \sum_p \left[1 + z e^{-\beta\epsilon_p} \right]^{+1}, & \text{F}. \end{cases} \tag{1.19}$$

Число частиц N связано со статсуммой $\mathcal{Z}$ следующим образом,

$$N = z\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} = \begin{cases} \sum_p \left[e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1\right]^{-1}, & \text{B}, \\ \sum_p \left[e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1\right]^{-1}, & \text{F}. \end{cases} \tag{1.20}$$

Среднее число заполнения $\langle n_p \rangle$ состояния p очевидно совпадает с выражением для N без суммирования по всем состояниям, то есть

$$n_p = \begin{cases} \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon_p} z^{-1}} \end{cases} \tag{1.21}$$

Поскольку мы всегда говорим про макроскопические системы, то суммирование всегда можем заменить интегрированием,

$$\sum_p \to V \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d}, \tag{1.22}$$

где d размерность пространства.

1.3 Разложение в области высоких температур

Из выражений для Ферми и Бозе распределений следует, что в пределе больших температур, $T \to \infty$, т.е. при $\beta \to 0$, оба распределения переходят в распределение Максвелла-Больцмана-Гиббса. Действительно,

$$f_{F,B}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon - \mu(T)\} \pm 1}. \tag{1.23}$$

Устремляя $\beta \to 0$, экспонента в знаменателе будет доминировать над единицей, поэтому распределение будет переходить в Больцмана.

До сих пор мы явно не рассматривали "квантовость" задачи. В квантовой механике мы различаем бозоны от фермионов посредством свойств многочастичной волновой функции относительно перестановок частиц. Проделаем это "квантовое" рассмотрение. Квантовая статсумма представляет собой след оператора,

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H_0}\right), \tag{1.24}$$

где H_0 есть гамильтониан системы *свободных* Бозе или Ферми частиц. Спектр такой системы тривиален. Его можно найти, рассматривая уравнение

$$H_0 |\Phi_n\rangle = E_n |\Phi_n\rangle, \quad E_n = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i, \tag{1.25}$$

где n_i есть квантовое число. Волновые функции такой системы представляют собой плоские волны. Поэтому волную функцию всей системы можно записать в виде разложения по плоским волнам,

$$\langle q_1, ..., q_N|\Phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi\in S_N} (\pm 1)^\pi \phi_{p_1}(q_{\pi_1})...\phi_{p_N}(q_{\pi_N}), \tag{1.26}$$

где $\phi_p(q)$ есть просто плоская волна,

$$\phi_p(q) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{ip\cdot q}{\hbar}\right\}. \tag{1.27}$$

Здесь берем N плоских волн и суммируем по всем возможныхм перестановкам $\pi \in S^N$. Выбор знака определяется Бозе или Ферми статистикой. Квадрат модуля волновой Функции имеет вид

$$|\Phi_n|^2 = \frac{1}{V^N} \sum_\pi (\pm 1)^\pi \exp\left\{\frac{ip_1(q_1 - q_{\pi_1})}{\hbar}\right\}... \tag{1.28}$$

Тогда след оператора превращается просто в интеграл,

$$\mathcal{Z} = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^3p\, d^3q\, |\Phi_n|^2 e^{-\beta E_n}. \tag{1.29}$$

Можно заметить, что интеграл по p Гауссов, значит мы можем его посчитать,

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left\{-\frac{\beta p^2}{2m} + \frac{ipq}{\hbar}\right\} = \frac{1}{\lambda^3} \exp\left\{-\frac{\pi q^2}{\lambda^2}\right\}, \quad \lambda^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mT}. \tag{1.30}$$

С учетом этого, находим

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \int \frac{d^3q}{V^N} \sum_\pi (\pm 1)^\pi \left\{e^{-\pi(q_1 - q_{\pi_1})/\lambda^2}...\right\}. \tag{1.31}$$

В пределе $T \to \infty$ имеем $\lambda \to 0$. За счет множителя $1/\lambda^2$ в сумме по перестановкам выживает только один член, который соответствует "непереставленной" системе. Этот член воспроизводит обычный идеальный газ. Когда мы отходим от точки $T = \infty$, то все больше перестановок дают вклад в интеграл. Эти вклады устроены так, что мы переставляем все большее число частиц. Значит первый нетривиальный вклад соответствует случаю когда мы переставили всего две частицы. Можно отделить этот вклад в сумме по перестановкам,

$$\sum_\pi = 1 \pm \sum_{i<j} \exp\left[-\frac{2\pi(q_i - q_j)}{\lambda^2}\right] + ... \tag{1.32}$$

В двухчастичном приближении, мы можем записать статсумму в виде

$$\mathcal{Z} \approx \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \int \frac{d^3q}{V} \exp\left\{-\beta \sum_{i<j} V_S(q_i - q_j)\right\}, \tag{1.33}$$

где мы ввели так называемый *статистический потенциал*,

$$V_S(q) = -T \ln\left[1 \pm e^{2\pi q^2/\lambda^2}\right]. \tag{1.34}$$

Итак, оказывается что наличие необычной статистики приводит к *эффективному* взаимодействию между частицами. Это взаимодействие как функция отношения q/λ оказывается отталкивающим для фермионов и притягивающим для бозонов.