

Семинар 5. Квантовая статистика. Квантовые эффекты в идеальном газе

5.1 Эргодическая гипотеза и ЕТН

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

$$\int_{\Gamma} d\mu(p, q) f(p, q) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T ds f(T^s(p_0, q_0)), \quad (5.1)$$

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 $\text{tr } \rho = 1$

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

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

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

$$\bar{A} = \langle A \rho_V \rangle \quad (5.2)$$

Имеется две гипотезы, которые называют **Eigenstate Thermalization Hypothesis**. Обычно говорят о двух гипотезах,

Гипотеза 5.1: 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 $\langle A \rangle = \text{tr}(A \rho_V)$.

Гипотеза 5.2: 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,

$$\langle \Pi_n | \Pi_m \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |\Pi_n\rangle \langle \Pi_n| = 1. \quad (5.3)$$

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

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle\Pi_n|\Psi\rangle|\Pi_n\rangle \equiv \sum_n c_n|\Pi_n\rangle. \quad (5.4)$$

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

$$\langle\mathcal{M}\rangle = \frac{\langle\Psi|\mathcal{M}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{\sum_n c_n c_m^* \langle\Pi_n|\mathcal{M}|\Pi_m\rangle}{\sum_n c_n^2}. \quad (5.5)$$

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

$$\overline{c_n^* c_n} = \begin{cases} 1, & E < E_n < E + \Delta E, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (5.6)$$

Это позволяет квантовый аналог микроканонического ансамбля,

$$\rho = \sum_n w_n |\Pi_n\rangle\langle\Pi_n|, \quad w_n = \begin{cases} 1, & E < E_n < E + \Delta E, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (5.7)$$

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

$$\rho = e^{-\beta H} = \sum_n w_n |\Pi_n\rangle\langle\Pi_n|, \quad w_n = e^{-\beta E_n}, \quad (5.8)$$

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

$$\rho = e^{-\beta pV - \beta H - \mu N}, \quad \mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \text{tr} e^{-\beta H}, \quad z = e^{\beta\mu}. \quad (5.9)$$

5.2 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:

$$\begin{aligned} [a_i, a_k^\dagger] &= \delta_{ik}, & [a_i^\dagger, a_k^\dagger] &= [a_i, a_k] = 0, & \text{(B)}, \\ \{c_i, c_k^\dagger\} &= \delta_{ik}, & \{c_i^\dagger, c_k^\dagger\} &= \{c_i, c_k\} = 0, & \text{(F)}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

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:

$$a_i |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1 \dots n_i - 1 \dots\rangle, \quad a_i^\dagger |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1 \dots n_i + 1 \dots\rangle, \quad (5.11)$$

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

$$F^{(1)} = \sum_a f_a^{(1)}. \quad (5.12)$$

Тогда в представлении чисел заполнения он будет выглядеть как

$$F^{(1)} = \int d\xi \Psi^\dagger(\xi) f^{(1)} \Psi(\xi), \quad (5.13)$$

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

$$\Psi(\xi) = \frac{1}{V} \sum_{k,\sigma} e^{ik\xi} a_{k,\sigma}, \quad \Psi^\dagger(\xi) = \frac{1}{V} \sum_{k,\sigma} e^{-ik\xi} a_{k,\sigma}^\dagger. \quad (5.14)$$

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

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \int \int d\xi d\xi' \Psi^\dagger(\xi') \Psi^\dagger(\xi) f^{(2)} \Psi(\xi') \Psi(\xi). \quad (5.15)$$

Этой короткой справки достаточно, чтобы перейти к изучению статистики 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

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\{n_p\}_N} \exp \left\{ -\beta \sum_p n_p \epsilon_p \right\}, \quad z \equiv e^{\beta \mu}, \quad (5.16)$$

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

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_{p0}} \sum_{n_{p1}} \dots \sum_{n_{pk}} \dots \left[(ze^{-\beta \epsilon_{p0}})^{n_{p0}} \dots (ze^{-\beta \epsilon_{pk}})^{n_{pk}} \dots \right] = \prod_p \left\{ \sum_n (ze^{-\beta \epsilon_p})^n \right\}. \quad (5.17)$$

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

$$\mathcal{Z} = \begin{cases} \prod_p [1 - ze^{-\beta \epsilon_p}]^{-1}, & \text{В,} \\ \prod_p [1 + ze^{-\beta \epsilon_p}]^{+1}, & \text{Ф.} \end{cases} \quad (5.18)$$

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

$$\Omega = \begin{cases} -T \sum_p \ln [1 - ze^{-\beta \epsilon_p}], & \text{В,} \\ +T \sum_p [1 + ze^{-\beta \epsilon_p}]^{+1}, & \text{Ф.} \end{cases} \quad (5.19)$$

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

$$N = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} = \begin{cases} \sum_p [e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1]^{-1}, & \text{В,} \\ \sum_p [e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1]^{-1}, & \text{Ф.} \end{cases} \quad (5.20)$$

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

$$n_p = \begin{cases} \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon_p} z^{-1}} \end{cases} \quad (5.21)$$

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

$$\sum_p \rightarrow V \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d}, \quad (5.22)$$

где d размерность пространства.

5.3 Разложение в области высоких температур

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

$$f_{F,B}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon - \mu(T))\} \pm 1}. \quad (5.23)$$

Устремляя $\beta \rightarrow 0$, 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. Прделаем это “квантовое” рассмотрение. Квантовая статсумма представляет собой след оператора,

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} (e^{-\beta H_0}), \quad (5.24)$$

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

$$H_0 |\Phi_n\rangle = E_n |\Phi_n\rangle, \quad E_n = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}, \quad p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i, \quad (5.25)$$

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

$$\langle q_1, \dots, q_N | \Phi_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_N} (\pm 1)^\pi \phi_{p_1}(q_{\pi_1}) \dots \phi_{p_N}(q_{\pi_N}), \quad (5.26)$$

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

$$\phi_p(q) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ \frac{ip \cdot q}{\hbar} \right\}. \quad (5.27)$$

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

$$|\Phi_n|^2 = \frac{1}{V^N} \sum_{\pi} (\pm 1)^\pi \exp \left\{ \frac{ip_1(q_1 - q_{\pi_1})}{\hbar} \right\} \dots \quad (5.28)$$

Тогда след оператора превращается просто в интеграл,

$$\mathcal{Z} = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^3p d^3q |\Phi_n|^2 e^{-\beta E_n}. \quad (5.29)$$

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

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left\{ -\frac{\beta p^2}{2m} + \frac{ipq}{\hbar} \right\} = \frac{1}{\lambda^3} \exp \left\{ -\frac{\pi q^2}{\lambda^2} \right\}, \quad \lambda^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mT}. \quad (5.30)$$

С учетом этого, находим

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \int \frac{d^3q}{V^N} \sum_{\pi} (\pm 1)^\pi \left\{ e^{-\pi(q_1 - q_{\pi_1})/\lambda^2} \dots \right\}. \quad (5.31)$$

В пределе $T \rightarrow \infty$ имеем $\lambda \rightarrow 0$. 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,

$$\sum_{\pi} = 1 \pm \sum_{i < j} \exp \left[-\frac{2\pi(q_i - q_j)}{\lambda^2} \right] + \dots \quad (5.32)$$

В двухчастичном приближении, мы можем записать статсумму в виде

$$\mathcal{Z} \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \int \frac{d^3 q}{V} \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} V_S(q_i - q_j) \right\}, \quad (5.33)$$

где мы ввели так называемый *статистический потенциал*,

$$V_S(q) = -T \ln \left[1 \pm e^{2\pi q^2 / \lambda^2} \right]. \quad (5.34)$$

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.