Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. А. Сахнович, Сравнение квантового и классического подходов в статистической физике, *ТМФ*, 2000, том 123, номер 3, 516–520

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf620>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.239.49.27

26 апреля 2023 г., 13:00:54

© 2000 г.

Л. А. Сахнович*

СРАВНЕНИЕ КВАНТОВОГО И КЛАССИЧЕСКОГО ПОДХОДОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Обсуждаются гипотезы, относящиеся к поведению средней энергии равновесной системы в квантовой теории и средней энергии той же системы в классической теории. Дается обоснование высказанных гипотез для частных случаев осциллятора и потенциальной ямы.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известны результаты, относящиеся к квазиклассическому предельному переходу. Пайерлс рассмотрел свободную энергию

$$F_q = -T \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n(h)}{T}\right)$$

и нашел основной член ее разложения по степеням h . Вигнер, Уленбек и Гроппер определили следующий член этого разложения [1, § 32, 33].

Данная статья посвящена не предельным переходам, а сравнению по величине квантовых и классических результатов для случая равновесной системы.

Через $\overline{E}_q(T, h)$ обозначим среднюю энергию равновесной системы в квантовой теории, а через $\overline{E}_c(T)$ – среднюю энергию той же системы в классической теории (T – температура). Через $S_q(T, h)$ обозначим энтропию равновесной системы в квантовой теории.

В статье обсуждаются следующие гипотезы.

ГИПОТЕЗА 1. *Для равновесных систем справедливо неравенство*

$$\overline{E}_q(T, h) > \overline{E}_c(T).$$

ГИПОТЕЗА 2. *Средняя энергия равновесной системы в квантовой теории $\overline{E}_q(T, h)$ монотонно возрастает по переменной h .*

*Украинская государственная академия связи им. А. С. Попова, Одесса, Украина

ГИПОТЕЗА 3. *Энтропия $S_q(T, h)$ равновесной системы монотонно убывает по переменной h .*

Справедливость сформулированных гипотез подтверждается в случае простейших примеров (гармонический осциллятор, потенциальная яма).

Заметим, что сравнение результатов квантового и классического подходов представляет большой интерес как с прикладной, так и с методологической точек зрения.

2. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим систему, которая может находиться в одном из N состояний ($1 \leq N < \infty$). Через P_n обозначим вероятность того, что система находится в состоянии с номером n ($1 \leq n \leq N$), а через E_n – соответствующую энергию. Средняя энергия $\overline{E}_q(T, h)$ в каноническом ансамбле Гиббса определяется формулой

$$\overline{E}_q(T, h) = \sum_{n=1}^N E_n(h) P_n(T, h), \quad (1)$$

где

$$P_n(T, h) = \exp\left[-\frac{E_n(h)}{T}\right] \Phi_q^{-1}(T, h), \quad (2)$$

$$\Phi_q(T, h) = \sum_{n=1}^N \exp\left[-\frac{E_n(h)}{T}\right]. \quad (3)$$

Пусть энергия системы $E(p, q)$ является функцией координат q и импульсов p . Средняя энергия системы в фазовом пространстве имеет вид

$$\overline{E}_c(T) = \iint E(p, q) W(p, q) dp dq, \quad (4)$$

где согласно формуле Гиббса

$$W(p, q) = \exp\left[-\frac{E(p, q)}{T}\right] \Phi_c^{-1}(T) \quad (5)$$

и

$$\Phi_q(T) = \iint \exp\left[-\frac{E(p, q)}{T}\right] dp dq. \quad (6)$$

3. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

В случае гармонического осциллятора, как известно [2],

$$E_n = h\omega\left(n - \frac{1}{2}\right), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (7)$$

т.е. в этом случае

$$\Phi_q(T, h) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h\omega \left(n - \frac{1}{2} \right)}{T} \right] = \exp \left[-\frac{h\omega}{2T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{h\omega}{T} \right) \right]^{-1}.$$

Пользуясь формулой

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} n = \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2},$$

получаем, что

$$\overline{E}_q(T, h) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h\omega \left(n - \frac{1}{2} \right)}{T} \right] h\omega \left(n - \frac{1}{2} \right) \Phi_q^{-1}(T, h) = \frac{h\omega}{2 \operatorname{th} \frac{h\omega}{2T}}.$$

Из последней формулы следует, что

$$\frac{\partial \overline{E}_q(T, h)}{\partial h} = \frac{\omega}{2} \left[\frac{\exp \frac{h\omega}{T} - \exp \left(-\frac{h\omega}{T} \right)}{4} - \frac{h\omega}{T} \right] \operatorname{sh}^{-2} \frac{h\omega}{2T} > 0,$$

т.е. функция $\overline{E}_q(T, h)$ монотонно возрастает по переменной h и в этом случае гипотеза 2 подтверждается.

Из этого факта и соотношения

$$\lim_{h \rightarrow 0} \overline{E}_q(T, h) = T$$

следует, что

$$\overline{E}_q(T, h) > T = \overline{E}_c(T).$$

Таким образом, в случае гармонического осциллятора гипотеза 1 также подтверждается.

4. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЯМА

В случае потенциальной ямы спектр E_n системы совпадает со спектром краевой задачи

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{h^2} E \Psi = 0, \quad \Psi(0) = \Psi(a) = 0,$$

т.е. справедливо равенство

$$E_n(h) = \frac{h^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Используя формулы (1)–(3), имеем

$$\overline{E}_q(T) = \frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\frac{n^2}{\lambda}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2}{\lambda}} \right]^{-1},$$

где

$$\lambda = \frac{2ma^2T}{\pi^2\hbar^2}.$$

Посчитаем теперь величину $\overline{E}_c(T)$. В случае потенциальной ямы имеем

$$E(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{2m}p^2, & 0 < q < a, \\ \infty, & q \notin [0, a]. \end{cases}$$

Из формул (4)–(6) следует, что

$$\overline{E}_c(T) = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mT}} dp \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mT}} dp \right]^{-1} = \frac{T}{2}.$$

Строго доказать гипотезы 1 и 2 даже в рассматриваемом простом случае нам не удалось (гипотезу 3 мы рассмотрим далее отдельно). Поэтому мы прибегли к подсчетам на компьютере. При этом мы считали, что выполнено нормировочное условие

$$\frac{\pi\hbar^2}{2ma^2} = 1.$$

В широком диапазоне температур ($0.1 \leq T \leq 1000$) гипотеза 1 подтверждается.

Заметим, что в ряде задач величину $\overline{E}_c(T)$ проще подсчитать, чем $\overline{E}_q(T)$. Зная величину $\overline{E}_c(T)$, мы согласно гипотезе 1 получаем оценку для $\overline{E}_q(T)$. Разность $\Delta = \overline{E}_q(T) - \overline{E}_c(T)$ может служить мерой квантового эффекта.

5. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТРОПИИ ОТ $\hbar$

Справедливость гипотезы 3, относящейся к энтропии системы

$$S_q(T, \hbar) = - \sum_n P_n \ln P_n, \quad (9)$$

можно доказать для широкого класса задач. Для этого запишем формулу (9) в виде

$$S_q(T, \hbar) = \frac{\overline{E}_q(T, \hbar)}{T} + \ln \Phi_q(T, \hbar). \quad (10)$$

УТВЕРЖДЕНИЕ. Пусть выполнено соотношение

$$E_n(\hbar) = \varphi(\hbar) E_n, \quad \varphi(\hbar) > 0, \quad (11)$$

где E_n не зависит от $\hbar$, а $\varphi(\hbar)$ монотонно возрастает. Тогда соответствующая функция $S_q(T, \hbar)$ монотонно убывает по переменной $\hbar$.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. В случае (11) формулу (10) можно записать в виде

$$S_q(T, h) = \lambda \sum_n E_n e^{-\lambda E_n} \left[\sum_n e^{-\lambda E_n} \right]^{-1} + \ln \sum_n e^{-\lambda E_n} = \Psi(\lambda), \quad (12)$$

где $\lambda = \varphi(h)/T$. Вследствие формулы (12) верно соотношение

$$\Psi'(\lambda) = \lambda \left[- \sum_n E_n^2 e^{-\lambda E_n} \sum_m e^{-\lambda E_m} + \left(\sum_n E_n e^{-\lambda E_m} \right)^2 \right] \Phi^{-2}(\lambda), \quad (13)$$

где

$$\Phi(\lambda) = \sum_n e^{-\lambda E_n}.$$

Равенство (13) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Psi'(\lambda) = \lambda \left[- \sum_n E_n^2 e^{-2\lambda E_n} - \sum_{n \neq m} (E_n^2 + E_m^2) e^{-\lambda(E_n + E_m)} + \right. \\ \left. + \sum_n E_n^2 e^{-2\lambda E_n} + 2 \sum_{n \neq m} E_n E_m e^{-\lambda(E_n + E_m)} \right] \Phi^{-2}(\lambda), \end{aligned}$$

т.е.

$$\Psi'(\lambda) = -\lambda \sum_{n \neq m} (E_n - E_m)^2 e^{-\lambda(E_n + E_m)} \Phi^{-2}(\lambda) < 0,$$

откуда следует справедливость доказываемого утверждения.

СЛЕДСТВИЕ. Гипотеза 3 верна для гармонического осциллятора, потенциальной ямы и для многомерной потенциальной ямы.

В самом деле, по формуле (7) для гармонического осциллятора $\varphi(h) = h$, т.е. выполняется условие (11). По формуле (8) для одномерной потенциальной ямы

$$\varphi(h) = h^2, \quad (14)$$

т.е. условие (11) тоже выполнено.

Рассмотрим теперь в многомерной области D с границей Γ_D спектральную задачу

$$-h^2 \Delta u = E_n(h)u, \quad u|_{\Gamma} = 0,$$

которая описывает многомерную потенциальную яму. Легко видеть, что для этого класса задач справедливо равенство (14), т.е. выполняется условие (11).

Список литературы

- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, нерелятивистская теория. М.: Физматгиз, 1963.

Поступила в редакцию 1.III.1999 г.,
после доработки 22.XI.1999 г.