F7070 — Statistická fyzika a termodynamika

3 – Důkaz pro ideální kvantový plyn

Zadání

Použijte výsledku z minulého příkladu (2) k důkazu, že pro ideální kvantový plyn platí:

$$S = -\sum_i \left[\overline{n}_i \cdot \ln \overline{n}_i \mp (1 \pm \overline{n}_i) \ln (1 \pm \overline{n}_i)\right],$$

kde vrchni znaménko patří bosonům, spodní znaménko pro fermiony; $\overline{n}_i$ je průměrné obsazovací číslo pro jedno-částicové energiové hladiny i.

Řešení

Pravděpodobnost P_r pro Kanonický a Grandkanonický ansámbl:

$$P_r = C\mathrm{e}^{-E_r/T} = C'\mathrm{e}^{-\left(E'_r - \mu N'_r\right)/T}$$

kde $E_r = n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots$ a $N_r = n_0 + n_1 + n_2 + \ldots$

Prvně vyjádříme průměrné obsazovací číslo $\overline{n}_i$

$$\overline{n}_i = \sum_r n_i P_r \tag{1}$$

Za n_i a P_r z rovnice (1) dosadíme a vyjádříme sumu pro kažné n. Limity sumy jsou od 0 do nekonečna pro bosony, do jedné pro fermiony.

$$\overline{n}_i = C' \cdot \sum_{n_0=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_0-\mu)n_0/T} \cdot \sum_{n_1=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_1-\mu)n_1/T} \cdot \sum_{n_2=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_2-\mu)n_2/T} \cdot \ldots \cdot \sum_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} n_i \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T} \tag{2}$$

C' je konstanta volená tak, aby $\sum_r P_r = 1$. Odtud:

$$C' = \frac{1}{\sum\limits_{n_0=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_0-\mu)n_0/T} \cdot \ldots \cdot \sum\limits_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T}} \tag{3}$$

Dosadíme (3) do (2)

$$\overline{n}_i = \frac{\sum\limits_{n_0=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_0-\mu)n_0/T} \cdot \sum\limits_{n_1=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_1-\mu)n_1/T} \cdot \ldots \cdot \sum\limits_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} n_i \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T}}{\sum\limits_{n_0=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_0-\mu)n_0/T} \sum\limits_{n_1=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_1-\mu)n_1/T} \cdot \ldots \cdot \sum\limits_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T}} \tag{4}$$

Jednotlivé sumy se vykrátí, zůstane pouze:

$$\overline{n}_i = \frac{\sum\limits_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} n_i \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T}}{\sum\limits_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T}} \tag{5}$$

Nyní je možné pro **fermiony** (tedy pro sumy od nuly do jedné) dosadit a spočíst

$$\overline{n}_{i;ferm} = \frac{\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}}{1 + \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}} \tag{6}$$

a po úpravě:

$$\overline{n}_{i;ferm} = \frac{1}{1+\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/T}} \tag{7}$$

Pro **bosony** je již situace díky nekonečným sumám složitější. Jmenovatel je nekonečná geometrická řada, přičemž:

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T} = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)n_i/T}}$$

jedná se o součet S nekonečné řady, přičemž $S = \frac{a_0}{1-q}$, kde a_0 je první člen řady ($a_o = \mathrm{e}^0 = 1$) a q je kvocient ($q = \mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)n_i/T}$).

Tedy po dosazení do (5) získáme:

$$\overline{n}_i = \frac{\sum\limits_{n_i=0}^{\infty} n_i \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)n_i/T}}{\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)/T}}} \tag{8}$$

$$\overline{n}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i \left(\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}\right)^{n_i} \left(1-\mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)/T}\right) \tag{9}$$

Zavedeme substituci pro

$$\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T} = \mathrm{a}$$

$$\overline{n}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i\, \mathrm{a}^{n_i}\, (1-\mathrm{a}) \tag{10}$$

$$\overline{n}_i = (1-\mathrm{a}) \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i\, \mathrm{a}^{n_i}$$

Tuto sumu následně program *maple*[1] vyřeší[1] jako

$$\overline{n}_i = \frac{\mathrm{a}}{1-\mathrm{a}}$$

Zpětná substituce $\mathrm{a} = \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}$

$$\overline{n}_i = \frac{\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}}{1-\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}}$$

$$\overline{n}_i = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/T}-1} \tag{11}$$

Pokud tedy dáme oba (7), (11) vzorce "dohromady", získáme rovnici pro průměrné obsazovací číslo $\overline{n}_i$ pro bosony a fermiony

$$\overline{n}_i = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/T} \mp 1} \tag{12}$$

[1] Je možné toto vyřešit nejen *maple*m, ale i úvahou, že

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} n_i\, \mathrm{a}^{n_i} = \mathrm{a}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{da}} \sum_{n_i=0}^{\infty} \mathrm{a}^{n_i}$$

přičemž $\sum\limits_{n_i=0}^{\infty} \mathrm{a}^{n_i}$ je nekonečná suma

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \mathrm{a}^{n_i} = \frac{1}{1-\mathrm{a}}$$

proto

$$(1-\mathrm{a}) \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i\, \mathrm{a}^{n_i} = (1-\mathrm{a})\, \mathrm{a}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{da}}\frac{1}{1-\mathrm{a}} = \frac{\mathrm{a}}{1-\mathrm{a}}$$

Vyjádříme si P_r

$$P_r = \frac{\prod_i \mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu n_i)/T}}{Z}$$

$$P_r = \frac{1}{Z} \prod_i \left[\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/T}\right]^{-n_i}$$

Je-li $\overline{n}_i = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/T} \mp 1}$ (rovnice (12)), poté je

$$\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/T} = \frac{1 \pm \overline{n}_i}{\overline{n}_i} \tag{13}$$

$$P_r = \frac{1}{Z} \prod_i \left[\frac{1 \pm \overline{n}_i}{\overline{n}_i}\right]^{-n_i}$$

Pro snadnější zacházení si P_r zlogaritmujeme a budeme se držet pravidla, že $\ln AB = \ln A + \ln B$.

$$\ln P_r = \ln \left[\frac{1}{Z} \prod_i \left[\frac{1 \pm \overline{n}_i}{\overline{n}_i}\right]^{-n_i}\right]$$

$$\ln P_r = \ln \frac{1}{Z} + \ln \prod_i \left[\frac{1 \pm \overline{n}_i}{\overline{n}_i}\right]^{-n_i}$$

$$\ln P_r = \ln \frac{1}{Z} - \sum_i n_i \ln \left[\frac{1 \pm \overline{n}_i}{\overline{n}_i}\right]$$

Nyní využijeme důkazu z příkladu (2), který jsme taky řešili (a je v zadání).

$$S = -\sum_r P_r \ln P_r$$

$$S = -\sum_r P_r \left[-\sum_i n_i \ln \left(\frac{1 \pm \overline{n}_i}{\overline{n}_i}\right) + \ln Z\right]$$

$$S = \sum_r P_r \left[\sum_i n_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \sum_i n_i \ln \overline{n}_i + \ln Z\right]$$

$$S = \sum_r P_r \sum_i n_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \sum_r P_r \sum_i n_i \ln \overline{n}_i + \sum_r P_r \ln Z$$

Včleníme $\sum_r P_r$ do sum přes i:

$$S = \sum_i \sum_r P_r n_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \sum_i \sum_r P_r n_i \ln \overline{n}_i + \sum_r P_r \ln Z$$

Když se podíváme na rovnici (1) zjistíme, že:

$$S = \sum_i \overline{n}_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \sum_i \overline{n}_i \ln \overline{n}_i + \ln Z \sum_r P_r$$

Dále $\sum_r P_r = 1$. Získáme tak:

$$S = \sum_i \overline{n}_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \sum_i \overline{n}_i \ln \overline{n}_i + \ln Z \tag{14}$$

V rovnici (14) zbývá vyjádřit stavovou sumu Z, resp. její logaritmus $\ln Z$. Docílíme toho přes rovnost:

$$\begin{gathered} \Omega = -T \ln Z \\ \ln Z = -\tfrac{\Omega}{T} \end{gathered} \tag{15}$$

Jedná se o ideální kvantový plyn, proto pro popis celého systému stačí popis jediné částice.

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{n_0=0}^{\{\infty,1\}} e^{-(\varepsilon_0-\mu)n_0/T} \cdot \sum_{n_1=0}^{\{\infty,1\}} e^{-(\varepsilon_1-\mu)n_1/T} \cdot \sum_{n_2=0}^{\{\infty,1\}} e^{-(\varepsilon_2-\mu)n_2/T} \cdot \ldots \tag{16}$$

Rovnice (16) je opět jednoduchý součet pro fermiony a součet nekonečné řady pro bosony; jako tomu bylo už v několika případech; násobeno i:

$$e^{-\Omega/T} = \prod_i \left(1 \mp e^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}\right)^{\mp 1} \tag{17}$$

Vyjádříme si tedy Ω z rovnice (17)

$$\Omega = -T \ln \prod_i \left(1 \mp e^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}\right)^{\mp 1} \tag{18}$$

$$\Omega = \pm T \sum_i \ln \left(1 \mp e^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}\right) \tag{19}$$

Výjádříme si tedy, čemu se rovná $\ln Z$ — rovnice (15). Dále začleníme rovnici (13).

$$\ln Z = \mp \sum_i \ln \left[1 \mp \left(\frac{\overline{n}_i}{1 \pm \overline{n}_i}\right)\right] \tag{20}$$

$$\ln Z = \mp \sum_i \ln \frac{1}{1 \pm \overline{n}_i}$$

$$\ln Z = \pm \sum_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) \tag{21}$$

Rovnici (21) dosadíme do rovnice (14) a budeme kouzlit. . . .

$$S = \sum_i \overline{n}_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \sum_i \overline{n}_i \ln \overline{n}_i \pm \sum_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) \tag{22}$$

Všechny sumy v (22) jsou přes i, proto to napíšeme jen do jedné:

$$S = \sum_i [\overline{n}_i \ln (1 \pm \overline{n}_i) - \overline{n}_i \ln \overline{n}_i \pm \ln (1 \pm \overline{n}_i)] \tag{23}$$

$$S = -\sum_i \left[\overline{n}_i \ln \overline{n}_i - \ln (1 \pm \overline{n}_i)^{(\overline{n}_i \pm 1)}\right] \tag{24}$$

$$S = -\sum_i [\overline{n}_i \ln \overline{n}_i - (\overline{n}_i \pm 1) \ln (1 \pm \overline{n}_i)] \tag{25}$$

A konečně:

$$\boxed{S = -\sum_i [\overline{n}_i \ln \overline{n}_i \mp (1 \pm \overline{n}_i) \ln (1 \pm \overline{n}_i)]} \tag{26}$$

Reference

[1] http://www.maplesoft.com/
licence vydaná pro MUNI
instalace na CPS (http://www.muni.cz/ics/services/ups/soft)