

WYKŁAD 15

Problem :

Jak statystyki kwantowe zmieniają własności makroskopowego gazu cząstek nieoddziaływujących ?

- Gęstość stanów.
- Zastosowanie: oscylatory kwantowe ($\equiv$ bosony bezmasowe).
- Formalizm dla nieoddziaływujących cząstek Bosego lub Fermiego.

Statystyka nieoddziaływujących gazów Bosego i Fermiego

- Bosony bezmasowe:
 - drgania sieci
 - promieniowanie ciała doskonale czarnego
- Bosony o niezerowej masie:
 - Kondensacja Bosego-Einsteina
- Ciecze Fermiego

Wprowadzenie

- Gęstość stanów
- Zastosowanie: oscylatory kwantowe



Gęstość Stanów (jednocząstkowych)

W fizyce statystycznej często zachodzi potrzeba wyliczenia sumy postaci:

$$\text{”suma”} = \sum_{\{j\}} (\dots) \exp [-\beta E(j)]$$

Na przykład: średnia energia układu

$$U \equiv \langle E \rangle = Z^{-1} \sum_{\{j\}} E(j) \exp[-\beta E(j)]$$

Jeśli poziomy są gęsto położone, tzn. $\beta(E_{j+1} - E_j) \ll 1$

w "suma"
$$= \sum_{\{j\}} (...) \exp [-\beta E(j)],$$

wtedy sumę można zastąpić całką:

$$\text{"suma"} = \int_{E_{min}}^{\infty} (...) e^{-\beta E} D(E) dE,$$

$D(E)$ jest właśnie **gęstością stanów** zdefiniowaną w ten sposób, że $D(E) dE$ jest liczbą stanów w przedziale $[E, E + dE]$

($D(E) dE$ uwzględnia wszystkie stany, łącznie z ich degeneracją)

$$\text{”suma”} = \int_{E_{min}}^{\infty} (...) e^{-\beta E} D(E) dE,$$

$D(E) dE$ jest liczbą stanów w przedziale $[E, E + dE]$

- Transformację gęstości stanów do zmiennych, które w danym momencie są najbardziej użyteczne otrzymamy posługując się ogólnymi relacjami mechaniki kwantowej:

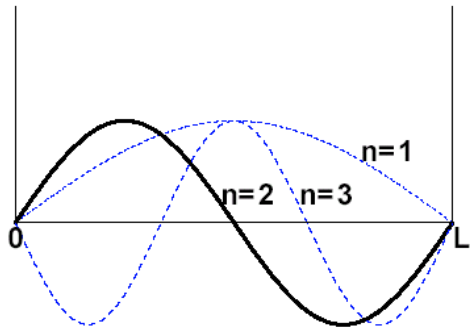
$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad k \equiv |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad E = \hbar \omega, \quad \omega = 2\pi \nu \quad + \omega(\mathbf{k}) \text{ (relacja dyspersji)}$$

Oczywiście:

$$D(E)dE = D(\omega)d\omega = D(k)dk = D(\lambda)d\lambda = D(\nu)d\nu = \dots$$

Przykład wyznaczania gęstości stanów:

Układy nieoddziaływujące:



Funkcje falowe dla cząstki w
jednowymiarowej studni o
idealnie sztywnych ściankach

funkcje falowe dla parzystych n :

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{2} \cos\left(\frac{n\pi(L-2x)}{2L}\right)}{\sqrt{L}}$$

funkcje falowe dla nieparzystych n :

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{2} \sin\left(\frac{n\pi(L-2x)}{2L}\right)}{\sqrt{L}}$$

energie własne w obu przypadkach :

$$E(n) = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}$$

i dla układów w $d=3$:

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi}{V^{1/3}}(n_1, n_2, n_3), \quad n_\alpha > 0.$$

$$\Rightarrow \text{"suma"} = \sum_{\{n_1, n_2, n_3\}} (\dots) e^{-\beta E(n_1, n_2, n_3)} \quad ?$$

$$(d=3) \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi}{V^{1/3}}(n_1, n_2, n_3), \quad n_\alpha > 0. \quad E(n) = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}$$

Stąd dla energii otrzymamy:

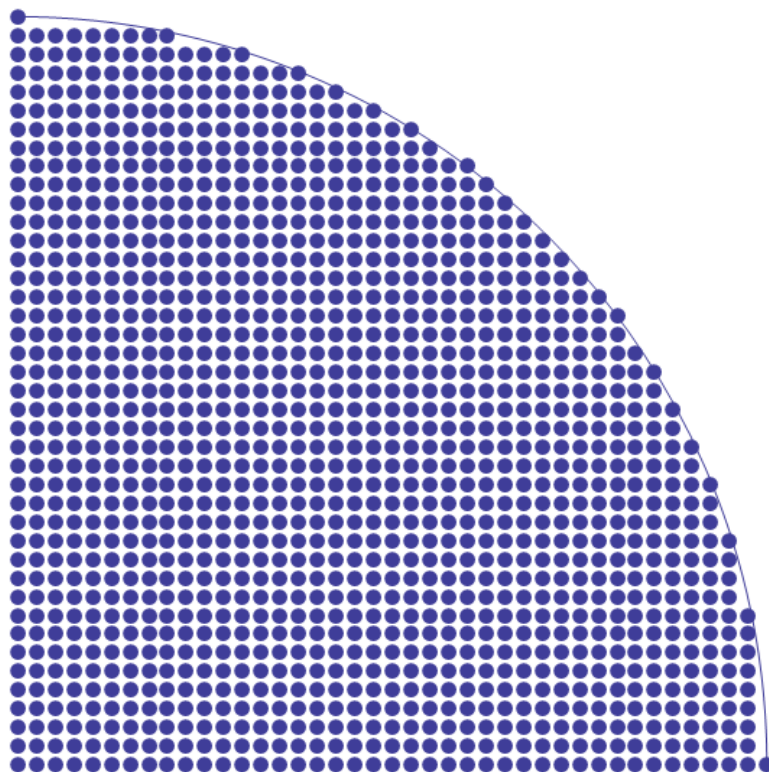
$$E = E(|\mathbf{k}|) = \hbar \omega(k), \quad \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Jak wcześniej wspomnieliśmy zależność $\omega = \omega(k)$ nazywa się relacją dyspersji (tutaj bez zależności od kierunku wekt. falowego).

$$\text{Wtedy } \Omega_0(\omega) : \quad (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \leq V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi}$$

$$\Omega_0(\omega) : \boxed{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \leq V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi}} \quad n_\alpha > 0$$

$$\Omega_0(\omega) \cong \frac{1}{8} \times \left(\text{objętość kuli o promieniu } V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi} \right)$$



Stąd $\Omega_0(\omega) \cong \frac{1}{8} \times \left(\text{objętość kuli o promieniu } V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi} \right)$

$$\Omega_0(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi} \right)^3 = \frac{V}{6\pi^2} k^3(\omega)$$

Co daje dla gęstości stanów wyrażenie: $D(\omega) d\omega \stackrel{df}{=} \frac{\partial \Omega_0(\omega)}{\partial \omega} d\omega = \frac{\partial \Omega_0(k)}{\partial k} \frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega} d\omega$

$$= \frac{V}{6\pi^2} \frac{dk^3(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega.$$

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

To jest właśnie ogólny wynik, który potrzebujemy.

• **Różne fizyczne modele odpowiadają różnym relacjom dyspersji** $\omega(k)$

• **Jak wcześniej wspomnieliśmy transformację gęstości stanów do zmiennych, które w danym momencie są najbardziej użyteczne otrzymamy posługując się ogólnymi relacjami mechaniki kwantowej:**

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad k \equiv |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad E = \hbar\omega, \quad \omega = 2\pi\nu$$

pamiętając, że:

$$D(E)dE = D(\omega)d\omega = D(k)dk = D(\lambda)d\lambda = D(\nu)d\nu = \dots$$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = D(k) dk$$

!!!

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad k \equiv |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad E = \hbar\omega, \quad \omega = 2\pi\nu$$

**UWAGA 1: formalnie identyczny wzór otrzymamy
gdy w ‘klasycznym’ wyrażeniu:**

$$\int \frac{d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{x}}{h^3}$$

zastąpimy $\mathbf{p}$ przez $\hbar \mathbf{k}$. Wtedy

$$\int \frac{d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{x}}{h^3} = \frac{\hbar^3}{h^3} \int d^3\mathbf{k} d^3\mathbf{x} = \frac{V}{2\pi^2} \int k^2 dk.$$

UWAGA 2: często całkuje się bezpośrednio po energiach;
np. dla nieoddziaływujących cząstek mielibyśmy

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (dE = \frac{\hbar^2 k dk}{m})$$

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k \frac{m}{\hbar^2} dE = \frac{2\pi}{h^3} V (2m)^{3/2} E^{1/2} dE \\ &= D(E) dE \end{aligned}$$

Jeśli dodatkowo występuje degeneracja (np. spinowa: $\sigma=2s+1$, s-spin) poziomów, wtedy

$$D(E)dE = 2\pi\sigma V (2m/h^2)^{3/2} E^{1/2} dE.$$

$$D(E)dE = 2\pi\sigma V(2m/h^2)^{3/2}E^{1/2}dE.$$

Znowu proszę zwrócić uwagę, że identyczny wynik otrzymamy zapisując:

$$\begin{aligned}\sum_k F(E_k) &= \sigma h^{-3} \int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{x} F\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) \\ &= \sigma h^{-3} V 4\pi \int_0^\infty \underbrace{dp}_{dE=\frac{p}{m}dp} p^2 F\left(\underbrace{\frac{p^2}{2m}}_E\right) \\ &= 2\pi\sigma V(2m/h^2)^{3/2} \int_0^\infty dE E^{1/2} F(E).\end{aligned}$$

UWAGA 3: Dla rzeczywistych układów $D(E)$ (lub $D(\omega)$) często wyznaczamy eksperymentalnie (fonony, magnony, etc.)

UWAGA 4: formuły na gęstość stanów

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

$$D(E)dE = 2\pi\sigma V (2m/h^2)^{3/2} E^{1/2} dE.$$

zależą oczywiście od wymiaru przestrzeni

Zadanie: proszę wyprowadzić odpowiednie wzory w funkcji d

Oscylatory kwantowe (na razie bez statystyk- ale wzory będą identyczne dla bosonów bezmasowych)

Jako przykład przestudiujemy przypadki, gdzie zastosowanie mają mdzn. kwantowe oscylatory. Większość rzeczywistych układów daje się w najniższym rzędzie rachunku perturbacyjnego opisać w tym języku np. fonony w kryształach; promieniowanie ciała doskonale czarnego, etc.

W przypadku nieoddziaływujących cząstek,

gdy

$$H = \sum_{i=1}^N E_i(j_i)$$

j_i : stopnie swobody ; liczby
kwantowe parametryzujące stany i –
tej cząstki;

$\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$: mikrostan układu

$$Z = \sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_{j_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N E_i(j_i)} = \left(\sum_{j_1} e^{-\beta E_1(j_1)} \right) \left(\sum_{j_2} e^{-\beta E_2(j_2)} \right) \dots$$

$$\left(\sum_{j_N} e^{-\beta E_N(j_N)} \right) = Z_1 Z_2 \dots Z_N;$$

$$F = -\beta^{-1} \sum_{i=1}^N \ln Z_i = \sum_{i=1}^N F_i$$

Oscylatory kwantowe

Pojedynczy, jednowymiarowy oscylator o częstości ω_j :

$$E_n(j) = \hbar\omega_j \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$Z_j = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega_j \left(n + \frac{1}{2}\right)} = e^{-\frac{\beta}{2} \hbar\omega_j} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega_j n}$$

$$= \frac{e^{-\frac{\beta}{2} \hbar\omega_j}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_j}} = \left[2 \sinh \left(\frac{\beta}{2} \hbar\omega_j \right) \right]^{-1}$$

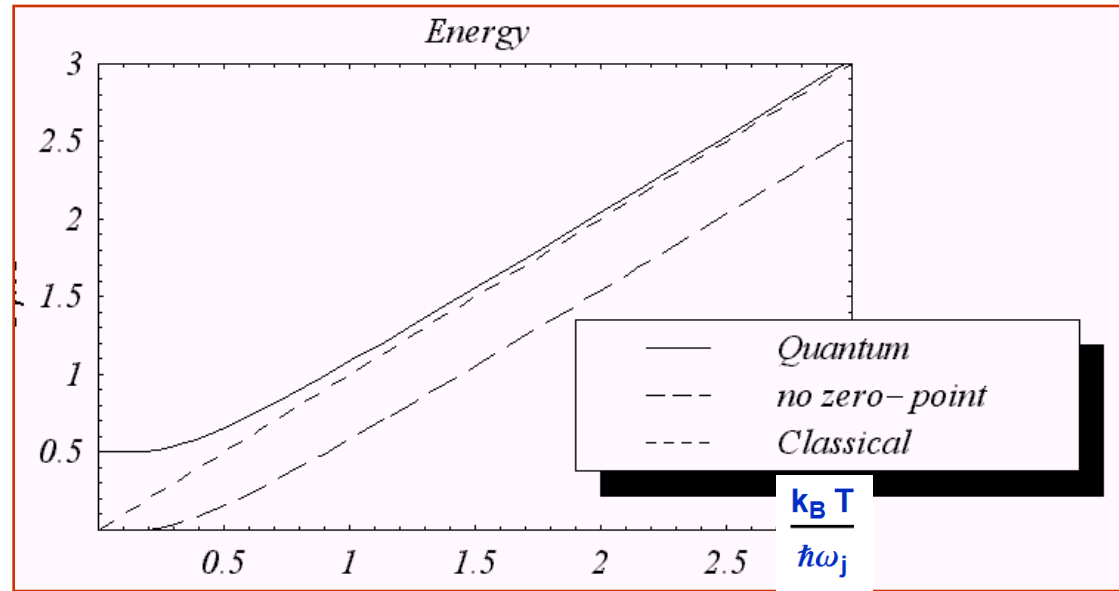
$$Z_j = \frac{e^{-\frac{\beta}{2} \hbar \omega_j}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}}$$

$$U = \sum_n Z_j^{-1} E_n(j) e^{-\beta E_n(j)}$$

$$= -Z_j^{-1} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_n e^{-\beta E_n(j)}}_{Z_j} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_j$$

$$= \frac{\hbar \omega_j}{2} + \frac{\hbar \omega_j}{e^{\beta \hbar \omega_j} - 1} \rightarrow \begin{cases} k_B T & T \rightarrow \infty \\ \hbar \omega_j \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega_j} \right) & T \rightarrow 0 \end{cases}$$

$\frac{U}{\hbar \omega_j}$

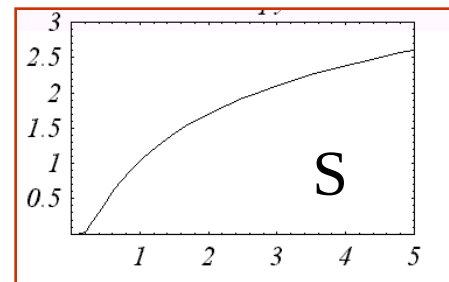
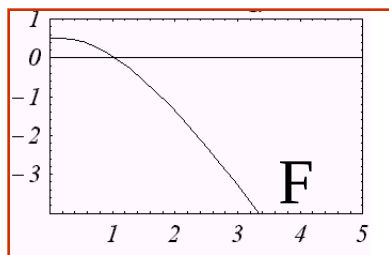
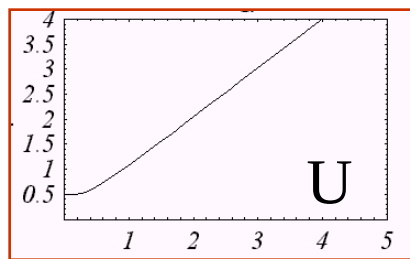


Entropię policzymy z wzoru na energię swobodną:

$$F = U - TS$$

$$= \left[2 \sinh \left(\frac{\beta}{2} \hbar \omega(j) \right) \right]^{-1}$$

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{U + k_B T \ln Z}{T} = \frac{1}{T} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_j + \beta^{-1} \ln Z_j \right]$$



$$= k_B \left\{ \frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \coth \left(\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right) - \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right) \right] \right\}$$

$$\longrightarrow k_B \begin{cases} \frac{\hbar \omega_j}{k_B T} e^{-\hbar \omega_j / k_B T}; & T \rightarrow 0 \\ \ln(k_B T / \hbar \omega_j); & T \rightarrow \infty \end{cases}$$

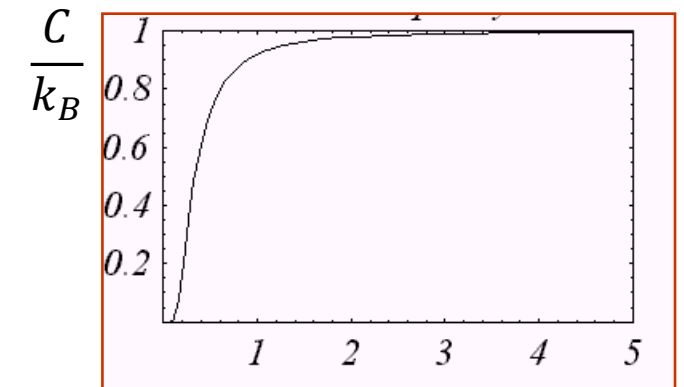
Mając entropię (bądź energię wewnętrzną)
można wyliczyć np. ciepło właściwe:

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,\omega} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,\omega}$$

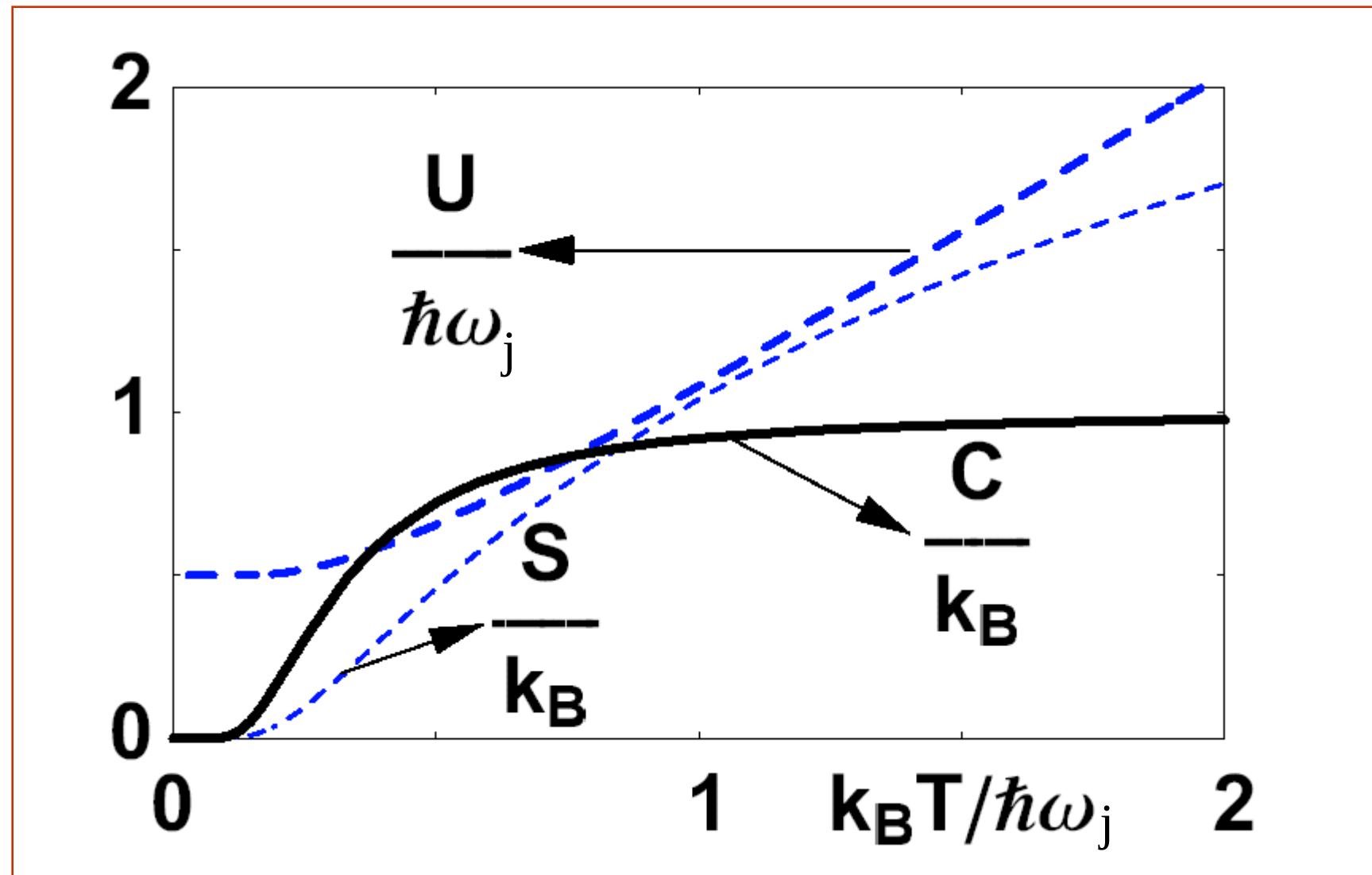
$$= k_B \left\{ \frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \coth \left(\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \right) - \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \right) \right] \right\}$$

$$= k_B \frac{e^{\beta \hbar\omega_j}}{(e^{\beta \hbar\omega_j} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \right)^2$$

$$\rightarrow \begin{cases} k_B & T \rightarrow \infty \\ k_B \left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \right) e^{-\beta \hbar\omega_j} & T \rightarrow 0 \end{cases}$$



$$\frac{k_B T}{\hbar \omega_j}$$



Zespół niezależnych oscylatorów kwantowych

$$Z = \prod_j Z_j \quad \Rightarrow \quad F = -k_B T \ln Z$$
$$= k_B T \sum_j \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right).$$

Założmy obecnie, że liczba oscylatorów o częstościach $\{\omega_j\}$ z przedziału $[\omega, \omega + d\omega]$, czyli gęstość stanów, dana jest przez $D(\omega) d\omega$

$$F(T, V, N) = k_B T \int_0^\infty \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) D(\omega) d\omega$$

U? $F = U - TS = U + T(\partial F / \partial T)_{V, N},$

$$\begin{aligned} U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V, N} \right] \\ &= \int_0^\infty \left[\frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right] D(\omega) d\omega = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right] D(\omega) d\omega. \end{aligned}$$

$$C = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 D(\omega) d\omega$$

Zobaczmy, że identyczne wzory można otrzymać dla bezmasowych bosonów

Ciecze kwantowe bosonów i fermionów. Rola statystyk.

- W naturze istnieją jedynie bosony (fonony, fotony, atomy helu 4, ...) i fermiony (elektrony, protony, neutrony)
- Tylko jeden fermion może być w danym stanie kwantowym
- Dowolna ilość bosonów może być w danym stanie kwantowym (kwantowe odpowiedniki 'fal' w fizyce klasycznej).
- Wszystkie fundamentalne cząstki w przyrodzie posiadają spin, który jest wielokrotnością $\hbar/2$. Dla nieparzystych wielokrotności $\hbar/2$ mamy fermiony, dla parzystych- bosony.

- Ponieważ atomy zawierają różne kombinacje protonów, neutronów i elektronów, które są fermionami, atomy mające nieparzystą liczbę fermionów charakteryzują się spinem połówkowym, a więc są fermionami, np. H^2 , He^3 , oraz Li^6 .

Atomy o parzystej liczbie fermionów mają całkowity spin i są bosonami, np. (neutralne) atomy H^1 , He^4 , oraz Li^7 .

- Wśród bosonów istnieją bosony z **zerową masą spoczynkową** (fonony, fotony). Takie bosony mogą być swobodnie kreowane i anihilowane.
- **Bosony o niezerowej masie spoczynkowej są zachowywane** (np. Atomy helu 4, ...). Prowadzi to do nowych zjawisk – kondensacji Bosego-Einsteina (również w przypadku nieoddziaływujących bosonów !).
- Jak liczyć sumy statystyczne **w tym przypadku?**



Ograniczymy się do nieoddziaływających bosonów i fermionów. Ogólny przypadek: sformułowanie w języku operatorów kreacji i anihilacji (II kwantyzacja, kwantowa teoria pola).

Dotychczas liczyliśmy:

$$Z_N = \sum_{\{l\}} e^{-\beta E_{N,\{l\}}},$$

W przypadku nieoddziaływujących cząstek funkcja rozdziału redukuje się do iloczynu jednocząstkowych funkcji rozdziału:

$$Z = \sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_{j_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N E_i(j_i)} = \left(\sum_{j_1} e^{-\beta E_1(j_1)} \right) \left(\sum_{j_2} e^{-\beta E_2(j_2)} \right) \dots$$
$$\left(\sum_{j_N} e^{-\beta E_N(j_N)} \right) = Z_1 Z_2 \dots Z_N; \quad F = -\beta^{-1} \sum_{i=1}^N \ln Z_i = \sum_{i=1}^N F_i$$

Formalizm (przy braku oddziaływań) można prosto uogólnić na układ identycznych nieoddziaływujących cząstek Bosego lub Fermiego.

$$\mathcal{H}_1(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{x}}|\varphi_\tau \rangle = \epsilon_\tau |\varphi_\tau \rangle$$

$$\tau = \{l, m_s\}$$

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_1, & \dots & \epsilon_N \rightarrow \text{energje } \epsilon_\tau \text{ stanów kwantowych} \\ \downarrow & & \downarrow \\ n_1, & \dots & n_N \rightarrow \text{obsadzenia } n_\tau \text{ stanów o energiach } \epsilon_\tau. \end{array}$$

Podajemy energie $\{\epsilon_\tau\}$ jakie mogą przyjmować nieoddziaływujące bosony (B) lub fermiony (F). Mamy n_τ B lub F, każdy o energii ϵ_τ

$$\mathcal{H}_1(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{x}}|\varphi_\tau \rangle = \epsilon_\tau |\varphi_\tau \rangle$$

$$\tau = \{l, m_s\}$$

Każdy poziom energetyczny ϵ_τ jest, na ogół, $g(\epsilon_\tau)$ -razy zdegenerowany, np. $2l+1$ razy (l - kręt orbitalny), gdy energia nie zależy od rzutu krętu $\{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$, bądź $\sigma = (2s+1)$ -razy, gdy nie zależy od spinu s .

W dalszej analizie uwzględnimy explicite jedynie degenerację spinową.

Zatem energia układu N takich cząstek dana jest przez

$$E_l \equiv E_{\{n\}} = \sum_{\tau} \epsilon_{\tau} n_{\tau},$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} n_{\tau} = 0 \text{ lub } 1; & \text{dla fermionów} \quad (\text{statystyka Fermiego-Diraca}) \\ n_{\tau} = 0, 1, 2, \dots; & \text{dla bosonów} \quad (\text{statystyka Bosego-Einsteina}) \end{array} \right.$$

Przy liczeniu sumy statystycznej musimy uwzględnić dwa przypadki:

1. Bosony i fermiony o niezerowej masie, których liczba jest zachowana:

$$E_{\{n\}} = \sum_{\tau} \epsilon_{\tau} n_{\tau},$$

$$\{n_{\tau}\} \equiv \{n_1, n_2, \dots, n_{\tau}, \dots\},$$

$$\sum_i n_i = N,$$

$$\begin{cases} n_{\tau} = 0 \text{ lub } 1; & \text{dla fermionów} & (\text{statystyka Fermiego-Diraca}) \\ n_{\tau} = 0, 1, 2, \dots; & \text{dla bosonów} & (\text{statystyka Bosego-Einsteina}) \end{cases}$$

$$Z_N = \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_i} \dots}_{\sum n_j = N} e^{-\beta \sum_{\tau} \epsilon_{\tau} n_{\tau}} \quad (\text{w rozkładzie kanonicznym})$$

Wyznaczanie własności termodynamicznych dla makroskopowych wartości N jest trudne ze względu na globalny więz na liczbę cząstek; wtedy rachunki można przeprowadzić posługując się wielkim rozkładem kanonicznym. Dla kilku cząstek, jeśli równanie na więz daje się rozwiązać, rachunki można przeprowadzić wykonując sumę powyżej, gdzie sumowanie przebiega po $\{n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\}$ spełniających równanie więzu $\sum n_j = N$.

2. (Quasi-) cząstki, których liczba nie jest zachowana, tzn. bezmasowe bosony:

W tym przypadku liczba cząstek może przyjmować dowolną wartość między zerem a nieskończonością, a to z kolei redukuje liczenie funkcji rozdziału

do wzorów, które wyprowadziliśmy poprzednio dla oscylatorów (pod warunkiem, że pominiemy energię drgań zerowych i przyjmiemy $\epsilon_\tau = \hbar\omega_\tau \geq 0$):

$$Z = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_1 n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_2 n_2} \right) \dots = \prod_{\tau} \left(\sum_{n_\tau=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_\tau n_\tau} \right) = \prod_{\tau} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_\tau}} \right),$$

który (z dokładnością do stałej) pokrywa się z wzorem dla oscylatorów.

Stąd, dla energii swobodnej otrzymamy wzór

$$F = k_B T \sum_{\tau} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\tau}}) = k_B T \int \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) D(\omega) d\omega,$$

Zauważmy, że w przypadku dowolnego układu termodynamicznego dla którego liczba cząstek nie jest zachowana, N nie jest zmienną termodynamiczną. Zatem $\partial F / \partial N = \mu = 0$, co oznacza, że potencjał chemiczny takiego gazu znika. Spełniony jest także związek $F = U - TS = (TS - pV + \mu N) - TS = -pV$, wyrażający pełną równowagę rozkładów kanonicznego i wielkiego kanonicznego dla tego przypadku.

W następnych wykładach przeanalizujemy 2 przykłady, dla których powyższy wzór ma bezpośrednie zastosowanie, mianowicie
termodynamikę drgań sieci w kryształach,
oraz **promieniowanie ciała doskonale czarnego.**

Reasumując mechanika kwantowa nieoddziaływujących cząstek redukuje się do następujących modeli:

oscylatory:

$$E(\{n_j\}) = \sum_j \hbar \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \quad n_j = 0, 1, 2, \dots \quad \forall j$$

różne modele – różne relacje dyspersji: $\omega_j \equiv \omega(\mathbf{k})$

to daje różne gęstości *stanów*:

$$\boxed{D(\mathbf{k}) d\mathbf{k}} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 d\mathbf{k} = \boxed{D(\omega) d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega$$

bosony bezmasowe:

$$E(\{n_j\}) = \sum_j \hbar \omega_j n_j \quad n_j = 0, 1, 2, \dots \quad \forall j$$

(wzór identyczny jak dla oscylatorów kwantowych, z tym że $\{n_j\}$

określa tutaj liczbę bosonów w stanie j) (i nie ma energii drgań zerowych)

bosony o niezerowej masie oraz fermiony:

$$E(\{n_j\}) = \sum_j \hbar \omega_j n_j \quad \begin{cases} n_j = 0, 1, 2, \dots & \text{B} \\ n_j = 0, 1 & \text{F} \end{cases} \quad \forall j$$

$$\sum_j n_j = N = \text{const} \quad (\text{globalny więz na liczbę cząstek})$$

Koniec