

WYKŁAD 18

Statystyka nieoddziaływujących gazów Bosego i Fermiego III



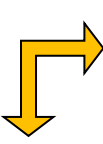
Wykład 18:

Idealne ciecze kwantowe nieoddziaływujących bosonów i fermionów II

- Rozkład Bosego-Einsteina
- Rozkład Fermiego-Diraca
- Równanie stanu
- Przybliżenie `klasyczne` i parametr zwyrodnienia
- Poprawki od statystyk kwantowych.

Jeśli liczba cząstek jest zachowana, wtedy kanonicznej funkcji rozdziału praktycznie nie daje się wyliczyć. Wygodniej jest przejść do dużego zespołu, gdzie ograniczenia na N można usunąć.

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\{n_\tau\}} e^{-\beta \sum_{\tau} \epsilon_{\tau} n_{\tau}}$$


 $N = \sum_{\tau} n_{\tau}$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{\tau}\}} e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}}$$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}} \prod_{\tau} \left[\sum_{n_{\tau}} e^{\beta (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}} \right]$$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}} = \prod_{\tau} \left[\sum_{n_{\tau}} e^{\beta (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}} \right]$$

Z założenia energia stanu podstawowego $\epsilon_0 = 0$

dla bosonów: $\mu - \epsilon_{\tau} \leq 0$, co implikuje że $\mu \leq 0$

$$= \begin{cases} \prod_{\tau} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})}} & \text{(statystyka Bosego-Einsteina)} \\ \prod_{\tau} (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})}) & \text{(statystyka Fermiego-Diraca).} \end{cases}$$

$$\Xi = -k_B T \ln Z_G = \overset{F.D.}{\underset{B.E.}{\mp}} k_B T \sum_{\tau} \ln \left(1 \overset{B.E.}{\underset{F.D.}{\mp}} e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})} \right) = -pV$$

$$Z_G = \begin{cases} \prod_{\tau} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})}} & \text{(statystyka Bosego-Einsteina)} \\ \prod_{\tau} (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})}) & \text{(statystyka Fermiego-Diraca).} \end{cases}$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots) = \mathbf{P}(\{\mathbf{n}_{\alpha}\}) = \mathbf{Z}_G^{-1} e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \epsilon_{\tau}) \mathbf{n}_{\tau}}$$

$$\langle n_k \rangle \equiv \bar{n}_k \equiv n(\epsilon_k) = Z_G^{-1} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_k} n_k \dots e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}}$$

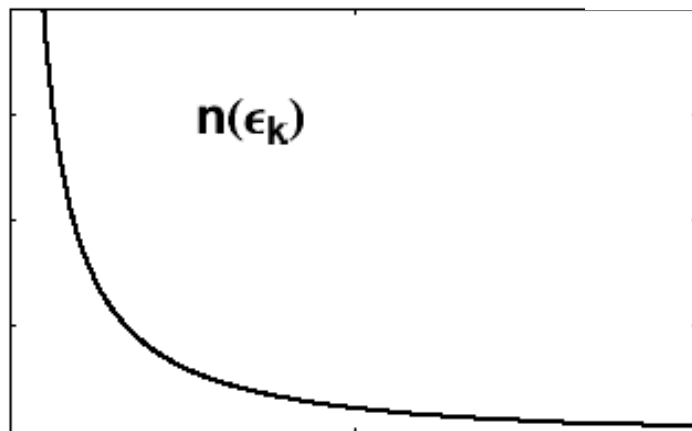
$$= \beta^{-1} Z_G^{-1} \frac{\partial}{\partial (\mu - \epsilon_k)} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \epsilon_{\tau}) n_{\tau}}$$

$$= \beta^{-1} Z_G^{-1} \frac{\partial}{\partial (\mu - \epsilon_k)} Z_G = - \frac{\partial}{\partial (\mu - \epsilon_k)} \Xi$$

$$\mathbf{n}(\epsilon_k) = -\frac{\partial}{\partial(\mu - \epsilon_k)} \Xi$$

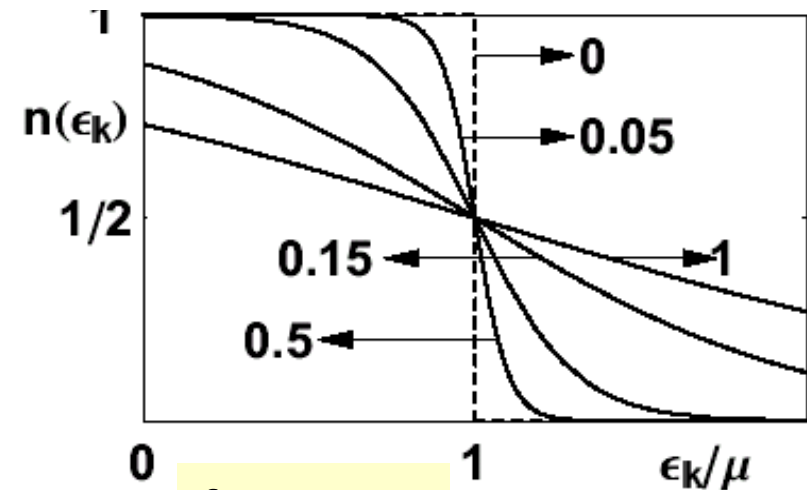
$$\Xi = -k_B T \ln Z_G = \overset{F.D.}{\underset{B.E.}{\mp}} k_B T \sum_{\tau} \ln \left(1 \overset{B.E.}{\underset{F.D.}{\mp}} e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})} \right) = -pV$$

$$\mathbf{n}(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$



bosony

$$\beta(\epsilon_k - \mu) > 0$$



fermiony

Uwaga 1.

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$$

Warto zauważyć, że identyczny wzór na $\langle n \rangle$ otrzymaliśmy dla oscylatorów gdzie $\mu = 0$. Związek między wzorami staje się jasny jeśli utożsamić stany wzbudzone ($n\hbar\omega_k$) oscylatorów z n cząstkami – fononami, każdy o energii $\hbar\omega_k = \epsilon_k$.

Uwaga 2. gęstość stanów:

traktujemy bosony i fermiony jak nieoddziaływujące cząstki kwantowe zamknięte w objętości V . Zatem (wykład 15) w objętości $d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p}$ przestrzeni fazowej mamy $\frac{\sigma d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p}}{h^3}$ stanów (σ : degeneracja spinowa). Jeśli dodatkowo kierunek pędu nie jest istotny, wtedy pędowa gęstość stanów (wyciąłkowana po objętości) dana jest przez $D(p)dp = \frac{\sigma V 4\pi p^2 dp}{h^3} = D(E)dE = D(k)dk = D(\nu)d\nu = D(\omega)d\omega = D(\lambda)d\lambda$, gdzie

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

Proszę zwrócić uwagę, że w szczególności całkowanie po pędach przypomina całkowanie klasyczne:

$$\Xi = \mp k_B T \frac{\sigma V}{h^3} \int \ln \left(1 \mp e^{\beta \left(\mu - \frac{p^2}{2m} \right)} \right) d^3\mathbf{p}.$$

Nie ma zbyt wielu ścisłych wyników dla nieoddziaływujących bosonów i fermionów. Jednym z nich jest związek pomiędzy ciśnieniem i średnią energią. Udowodnimy, że dla nieoddziaływujących, nierelatywistycznych bosonów i fermionów ($\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$) zachodzi poniższy wzór (dowód w załączniku A)

$$pV = \frac{2}{3}E$$

Wynik powyższy jest konsystentny z równaniami dla klasycznego gazu doskonałego!:

$$pV = Nk_B T, \quad E = \frac{3}{2}Nk_B T \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{2}{3}E$$

Uwaga 1 Wynik powyższy jest konsystentny z równaniami dla klasycznego gazu doskonałego!:

$pV = Nk_B T$, $E = \frac{3}{2}Nk_B T$. Jednak w przypadku kwantowym zarówno E jak i p zależą przez potencjał chemiczny w nietrywialny sposób od gęstości i temperatury.

Uwaga 2 W przypadku ultrarelatywistycznym (*np.* dla fotonów)

$$pV = \frac{2}{3}E \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{1}{3}E.$$

Przejdziemy obecnie do przybliżonych rachunków dla fermionów i bosonów

Przybliżenie 'klasyczne'

- Przy małych gęstościach i wysokich temperaturach prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu nie powinno być duże i dlatego zasada wykluczania dla fermionów nie powinna być tak ważna
- W wysokich temperaturach (niskich gęstościach), kiedy względnie niewiele cząstek ma do dyspozycji dużo stanów wszystkie gazy zachowują się klasycznie.
- Ma to miejsce, gdy we wzorze: $n(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$ mianownik jest bardzo duży

$$e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1 \gg 1 \quad \Rightarrow \quad n(\epsilon_k) \ll 1; \quad \epsilon_k - \mu \gg k_B T$$

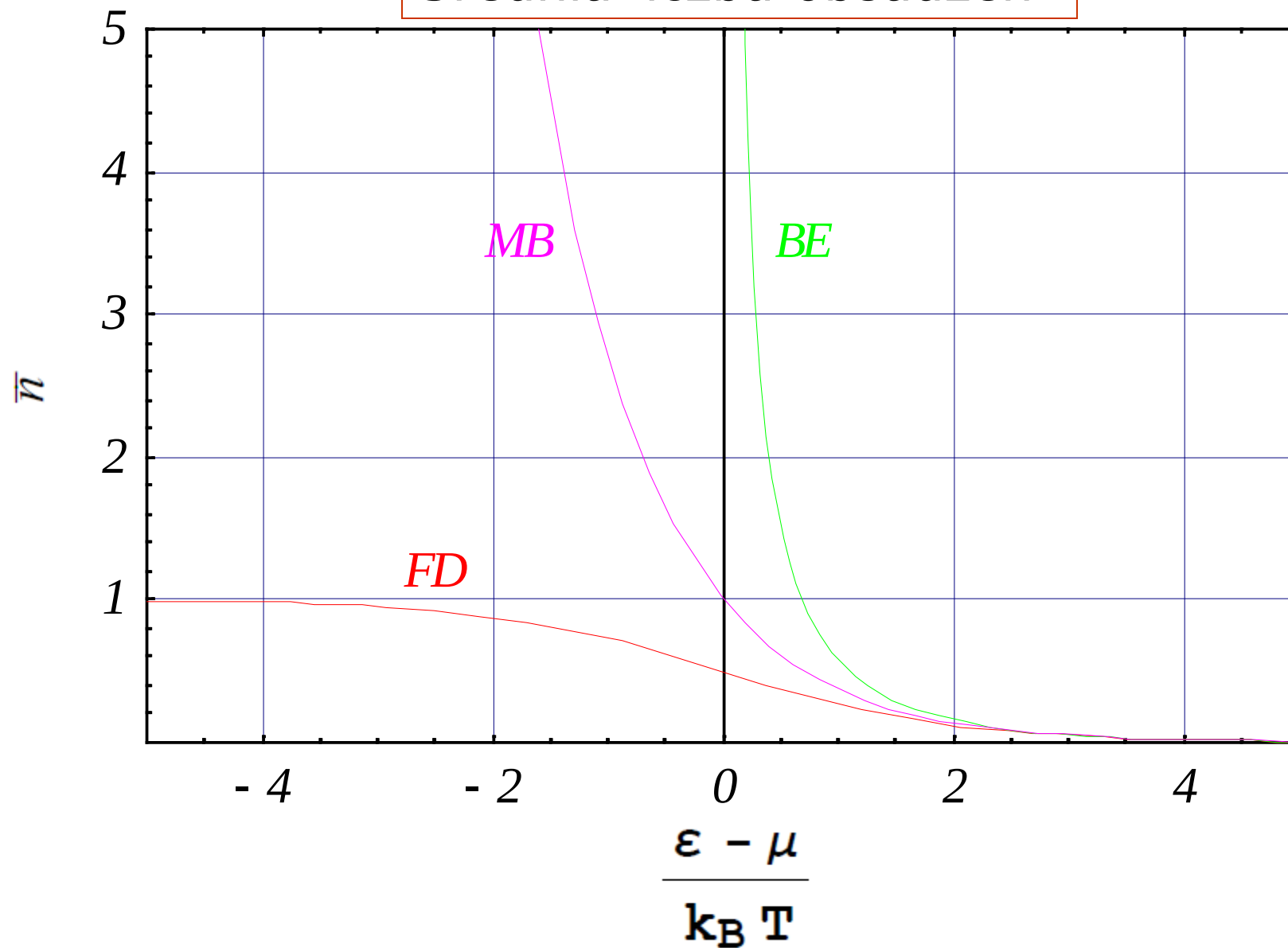
$$n(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

$$e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1 \gg 1 \quad \Rightarrow \quad n(\epsilon_k) \ll 1; \quad \epsilon_k - \mu \gg k_B T$$

Wtedy ± 1 można zaniedbać i rozkłady kwantowe przechodzą w klasyczny rozkład Maxwella-Boltzmannna

$$n(\epsilon_k) \simeq g(\epsilon_k) e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}.$$

Średnia liczba obsadzeń



$$n(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

$$e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1 \gg 1 \quad \Rightarrow \quad n(\epsilon_k) \ll 1; \quad \epsilon_k - \mu \gg k_B T$$

Wtedy ± 1 można zaniedbać i rozkłady kwantowe przechodzą w klasyczny rozkład Maxwella-Boltzmannna

$$n(\epsilon_k) \simeq e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}.$$

Zatem klasyczny rozkład otrzymamy, gdy średnie obsadzenie poziomów ϵ_k jest bardzo małe. Jeśli ograniczenie

$$e^{\beta(\mu - \epsilon_k)} \ll 1$$

stosuje się do wszystkich stanów wtedy

$$e^{\beta\mu} \equiv \xi \ll 1$$

Parametr $\xi = \xi(N, V, T)$ nazywa się parametrem zwyrodnienia

$$e^{\beta\mu} \equiv \xi \ll 1$$

Parametr $\xi = \xi(N, V, T)$ mierzy odchylenie w zachowaniu się gazów B i F od zachowania klasycznego

$\xi \ll 1$ = (obszar klasyczny; gaz niezwyrodniały)

$\xi \gtrsim 1$ = (obszar kwantowy, gaz zwyrodniały)

Oszacujemy obecnie stopień zwyrodnienia gazu. W tym celu wyliczymy, zależną od ξ , średnią liczbę cząstek, co pozwoli wyrazić ξ przy pomocy gęstości i temperatury

$$n(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

stąd

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\epsilon_k, \sigma_k} n(\epsilon_k) = \sum_{\epsilon_k, \sigma_k} e^{-\beta \epsilon_k} \underbrace{e^{\beta \mu}}_{\xi} = \dots \text{ dla gęsto położonych poziomów} \\ &= \sigma \int \frac{d^3 p d^3 x}{h^3} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \xi_0 \quad (\xi_0: \text{wartość } \xi \text{ w przybliżeniu klasycznym}) \end{aligned}$$

$$= \sigma h^{-3} V \xi_0 \pi^{3/2} (2mk_B T)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \xi_0 = \frac{N(h^{3/2})^2}{\sigma V \pi^{3/2} (2mk_B T)^{3/2}} = \frac{N \lambda_T^3}{V \sigma} = \frac{\lambda_T^3}{\tilde{v} \sigma},$$

$$\Rightarrow \quad \xi_0 = \frac{N(h^{3/2})^2}{\sigma V \pi^{3/2} (2mk_B T)^{3/2}} = \frac{N \lambda_T^3}{V \sigma} = \frac{\lambda_T^3}{\tilde{v} \sigma},$$

gdzie $\tilde{v} = V/N$ jest średnią objętością na cząstkę, a $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ ma wymiar długości i może być interpretowana jako kwantowo-mechaniczna długość fali cząstki o energii kinetycznej $k_B T$ ($\{E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = k_B T, \lambda = 2\pi/k\} \Rightarrow \lambda_T^2 \propto k^{-2} \propto \hbar^2/2\pi m k_B T$) - lub temperaturowe rozmycie pakietu falowego. Stąd

$$\xi_0 = \frac{1}{\sigma} \frac{\lambda_T^3}{\tilde{v}} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \lambda_T < l = (\tilde{v})^{1/3},$$

λ_T : długość fali odpowiadająca cząstce gazu, której pęd określony jest przez średnią energię kinetyczną na stopień swobody = $k_B T$.

co oznacza, że dla gazu niezwyrodniałego (w obszarze klasycznym) średnie rozmycie

pakietu falowego musi być mniejsze niż średnia odległość między cząstkami.

Dyskusja wzoru na ξ_0

$$\xi_0 = \frac{1}{\sigma} \frac{\lambda_T^3}{\tilde{v}}$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$\tilde{v} = V/N$$

Wygodniej odnieść się do jednostek atomowych:

$M \stackrel{df}{=} m/m_p$, $m_p = 1.672 \times 10^{-24}\text{g}$ - masa protonu, wtedy

$$\lambda_T \simeq 1.75/\sqrt{MT} [nm] \text{ (T w Kelwinach)}$$

$$\lambda_T \simeq 1.75/\sqrt{MT} [nm] \text{ (T w Kelwinach)}$$

gaz w warunkach normalnych: $T \sim 300 K$, $p \sim 1 Atm \rightarrow V/N \sim 37 nm^3$.

$$\xi_0 = \frac{1}{\sigma} \frac{\lambda_T^3}{\tilde{v}} \simeq \frac{1}{\sigma} \frac{(1.75)^3}{37 \cdot (300)^{3/2}} M^{-3/2} \simeq \frac{1}{\sigma} 3 \cdot 10^{-5} M^{-3/2} \ll 1 \quad (\sigma, M \geq 1)$$

elektrony w tych samych warunkach: biorąc $M \sim 10^{-3}$, $\tilde{v} = (0.25 nm)^3$, otrzymamy $\xi_0 \sim \frac{8.5 \cdot 10^4}{T^{3/2} \tilde{v}} \sim 10^3$. Stąd wynika, że elektrony w temperaturach pokojowych są gazem silnie zwyrodniałym i nie można zaniedbać efektów kwantowych.

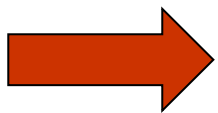
Poprawki od statystyk kwantowych

Jeśli $\xi \lesssim 1$, wtedy trzeba liczyć wielkości termodynamiczne z uwzględnieniem statystyk kwantowych. W tym celu musimy najpierw wyliczyć potencjał chemiczny μ lub, równoważnie, $\xi = e^{\beta\mu}$. Tutaj wyznaczymy ξ jako rozwinięcie wokół ξ_0 . Naszą formułą startową będzie,

jak poprzednio, wyrażenie na średnia liczbę cząstek w układzie

$$N = \sum_{k, \sigma_k} n(\epsilon_k) = \sum_{k, \sigma_k} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} = \sum_k \frac{\sigma}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \sum_k \frac{\sigma}{1 \pm e^{-\beta\epsilon_k} \xi}$$

.... szczegóły w dodatku B na końcu wykładu)



$$\xi = \xi_0 \left(1 \pm 2^{-3/2} \xi_0 + \left(\frac{1}{4} - 3^{-3/2} \right) \xi_0^2 + \dots \right)$$

$$\xi_0 = \frac{1}{\sigma} \frac{\lambda_T^3}{(V/N)}$$

Znając $\mu (\equiv \xi)$ możemy wyliczyć pozostałe funkcje termodynamiczne.

Na przykład

$$-\Xi \equiv -\Xi(V, T, \mu) = pV = k_B T \ln Z_G = \pm k_B T \sum_{\tau} \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \epsilon_{\tau}} \right)$$

$$= \underbrace{N k_B T}_{\substack{\downarrow \\ \text{klasyczna} \\ \text{wartość}}} \left[1 \overset{\text{F}}{\underset{\text{B}}{\pm}} \overbrace{\left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right)}^{\sim 0.177} \xi_0 + \dots \right].$$

poprawki kwantowe
związane ze statystyką

wyprowadzenie
w dodatku C

Otrzymaliśmy bardzo ważny wynik:

$$pV \simeq Nk_B T [1 \pm 0.177\xi_0 + \dots] \quad \text{gdzie } + \text{ odnosi się do fermionów}$$
$$\quad \quad \quad - \text{ odnosi się do bosonów}$$
$$U = \frac{3}{2}pV \quad (\text{klasycznie } U = U(T)!; \quad \text{kwantowo } U(T, V)!).$$

wnioski

Ciśnienie i energia wewnętrzna dla fermionów są większe niż ich wartości klasyczne. Mamy więc coś w rodzaju efektywnego "kwantowego" odpychania w gazie nieoddziaływujących fermionów. Jest to związane z zakazem Pauliego.

Bosony zachowują się inaczej. Ciśnienie i energia wewnętrzna są tutaj mniejsze niż ich wartości klasyczne. Mamy zatem efektywne "kwantowe" przyciąganie w

gazie nieoddziaływujących bosonów. W przypadku gdy $\xi \rightarrow 1$ (dla bosonów ξ nie może być większe od 1, bo szereg nie byłby zbieżny) przyciąganie to prowadzi do kondensacji Bosego-Einsteina.

Efekty powyższe można łatwo pomierzyć wyznaczając $p(V, T)$. Dla lekkich gazów takich jak neon czy argon poprawki te w niskich temperaturach są między 15% a 4%.

Dla ciekłego helu i stałego wodoru w niskich temperaturach (ok. 2K) rozwinięcie wokół $\xi = 0$ jest rozbieżne. Zatem gdy efekty kwantowe są duże nie wystarczy liczyć poprawek do funkcji klasycznych. Stosuje się wtedy rozwinięcie asymptotyczne wokół $T = 0$. Rachunki są trudne ze względu na konieczność wyznaczenia potencjału chemicznego.



koniec

DODATKI

Materiał do samodzielnej
analizy, bądź na ćwiczeniach

Dodatek A

Dowieść, że $pV = \frac{2}{3} E;$

Założenia: $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad \sigma = 2s + 1$

Dowód

$$-\Xi = pV = \pm k_B T \sum_{\tau} \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_{\tau})} \right) = \dots$$

$$D(k) dk = \sigma \int_V \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{x}}{h^3} = \frac{V \sigma}{2\pi^2} k^2 dk ; \quad \epsilon_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} ; \quad \xi = \exp(\mu/k_B T) \dots$$

$$= \pm k_B T \int_0^{\infty} \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right) \frac{V \sigma}{2\pi^2} k^2 dk$$

obecnie robimy podstawienie: $k^2 = x$, $2k dk = dx$

i całkujemy przez części: $\int f' h = \Big|_a^b (fh) - \int fh'$

$$-\Xi = pV = \pm k_B T \int_0^\infty \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right) \frac{V \sigma}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$\dots \quad k^2 = x, \quad 2k dk = dx \quad \int_a^b f' h = \left[f h \right]_a^b - \int_a^b f h' \quad \dots$$

$$= \pm \frac{V \sigma k_B T}{2\pi^2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \overbrace{\sqrt{x}}^{(\frac{2}{3}x^{3/2})'} \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}} \right) dx$$

$$= \pm \frac{V \sigma k_B T}{2\pi^2} \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^\infty \left(\frac{2}{3} x^{3/2} \right)' \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}} \right) dx}$$

Przekształcimy obecnie ostatnie wyrażenie

$$= \pm \frac{V \sigma k_B T}{2\pi^2} \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^\infty \left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right)' \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}}\right) dx}_{\int_a^b f' h = \left. f h \right|_a^b - \int_a^b f h'}$$

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right) \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}}\right) \right]_{x=0}^{x=\infty} \quad (\rightarrow 0)$$

$$- \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right) \frac{\pm \xi \left(-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}\right) e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}}}{1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}}} dx$$

(podstawiając w drugim członie spowrotem $x = k^2$, $dx = 2k dk$)

$$= \pm \frac{2}{3} \beta \int dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[\frac{\xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}}{1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}} \right]$$

$$= \pm \frac{V \sigma k_B T}{2\pi^2} \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^\infty \left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right)' \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 x}{2m}}\right) dx}_{\boxed{\pm \frac{2}{3} \beta \int dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[\frac{\xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}}{1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}} \right]}}$$

$$= \frac{2}{3} \underbrace{\frac{\sigma V}{2\pi^2}}_{D(k) \rightarrow} \int dk \underbrace{k^2}_{\swarrow} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \underbrace{\left[\frac{\xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}}{1 \pm \xi e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}} \right]}_{\searrow}$$

$$n(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

$$= \frac{2}{3} \int dk D(k) \frac{\hbar^2 k^2}{2m} n(k) = \frac{2}{3} E$$

Dodatek B

$$\xi = \xi_0 \left(1 \pm 2^{-3/2} \xi_0 + \left(\frac{1}{4} - 3^{-3/2} \right) \xi_0^2 + \dots \right)$$

Dowód:

$$N = \sum_{k, \sigma_k} n(\epsilon_k) = \sum_{k, \sigma_k} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} = \sum_k \frac{\sigma_{-1} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \sum_k \frac{\sigma_{-1} e^{-\beta \epsilon_k} \xi}{1 \pm e^{-\beta \epsilon_k} \xi}$$

... rozwijamy wyrażenie w szereg w ξ wokół $\xi = 0$;

rachunki prowadzimy zakładając gęsto rozłożone poziomy

$$\simeq \sigma h^{-3} \int d^3 p d^3 x \sum_{n=0}^{\infty} \left[\mp e^{-p^2/2mk_B T} \xi \right]^{n+1} = \frac{V \sigma}{\lambda_T^3} \xi (1 \mp 2^{-3/2} \xi + 3^{-3/2} \xi^2 \mp \dots)$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Pamiętając, że $\xi_0 = \frac{1}{\sigma} \frac{\lambda_T^3}{(V/N)}$ otrzymamy

$$\xi_0 = \xi \left(1 \mp 2^{-3/2} \xi + 3^{-3/2} \xi^2 \mp \dots \right).$$

Szereg powyższy można odwrócić wyraz po wyrazie² wokół $\xi = \xi_0 = 0$, co prowadzi do³

$$\xi = \xi_0 \left(1 \pm 2^{-3/2} \xi_0 + \left(\frac{1}{4} - 3^{-3/2} \right) \xi_0^2 + \dots \right).$$

Odwracanie szeregu:

²Jeśli $\xi_0 = \sum_n a_n \xi^n$, wtedy $\xi = \sum_{k=1} b_k (\xi_0 - a_0)^k$, gdzie $a_0 = \xi_0|_{\xi=0}$.

Współczynniki b_k otrzymujemy

różniczkując sukcesywnie $\xi_0 - a_0$ po ξ :

$$b_k = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \xi}{\partial (\xi_0 - a_0)^k} \right|_{\xi_0 = a_0} = \left. 1 / \frac{\partial^k (\xi_0 - a_0)}{\partial \xi^k} \right|_{\xi: \xi_0 = a_0}$$

W naszym przypadku $a_0=0$, zatem

Współczynniki $\{b_k\}$ wyliczamy różniczkując systematycznie $\xi_0 = \xi_0(\xi)$ ($a_0 = 0$):

$$1) \quad b_1 : \frac{\partial}{\partial \xi_0} [\xi_0 = \sum_n a_n \xi^n]_{\xi_0 \equiv \xi=0}$$

$$a) \quad 1 = \sum_{n=1} a_n n \xi^{n-1} \left. \frac{d\xi}{d\xi_0} \right|_{\xi=0}$$

$$b) \quad 1 = a_1 \left. \frac{d\xi}{d\xi_0} \right|_{\xi=0} = a_1 b_1 \quad \Rightarrow \quad b_1 = \frac{1}{a_1} = 1$$

$$2) \quad b_2 : \frac{\partial}{\partial \xi_0} (1a)_{\xi=0}$$

$$0 = \sum_{n=2} a_n n(n-1) \xi^{n-2} \left(\left. \frac{d\xi}{d\xi_0} \right|_{\xi=0} \right)^2 + \sum_{n=1} a_n n \xi^{n-1} \left. \frac{d^2 \xi}{d\xi_0^2} \right|_{\xi=0} = a_2 \cdot 2b_1^2 + a_1 2!b_2$$

$$\Rightarrow \quad b_2 = -\frac{a_2 \cdot 2b_1^2}{a_1 2!} = \pm 2^{-3/2} \quad itd.$$

Dodatek C

$$-\Xi \equiv -\Xi(V, T, \mu) = pV =$$

$$= \underbrace{Nk_B T}_{\substack{\downarrow \\ \text{klasyczna} \\ \text{wartość}}} \left[1 \pm \overbrace{\left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right)}^{\sim 0.177} \xi_0 + \dots \right].$$

poprawki kwantowe
związane ze statystyką

Uwaga: mając pV oraz μ mogę wyznaczyć $F=U-TS=-pV + \mu N$, a stąd wszystkie pozostałe funkcje termodynamiczne

Dowód:

$$\begin{aligned}-\Xi &\equiv -\Xi(V, T, \mu) = pV = k_B T \ln Z_G = \pm k_B T \sum_{\tau} \ln \left(1 \pm \xi e^{-\beta \epsilon_{\tau}} \right) \\&= \dots \ln(1 \pm x) = - \sum_{n=1} (\mp 1)^n \frac{x^n}{n} \dots \\&\simeq \mp k_B T \sigma V h^{-3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp 1)^n}{n} \int d^3 \mathbf{p} \left(\xi e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \right)^n \\&= k_B T \sigma V h^{-3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp 1)^{n+1}}{n^{5/2}} \xi^n\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= k_B T N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp 1)^{n+1}}{n^{5/2}} \xi_0^{-1} \xi^n \simeq N k_B T \left[\xi_0^{-1} \xi \mp \frac{\xi_0^{-1} \xi^2}{2^{5/2}} + \dots \right] \\
&\simeq N k_B T \left[\xi_0^{-1} \xi_0 (1 \pm 2^{-3/2} \xi_0 + \dots) \mp \frac{\xi_0^{-1} \xi_0^2 (1 + \dots)}{2^{5/2}} + \dots \right] \\
&= \underbrace{N k_B T}_{\substack{\downarrow \\ \text{klasyczna} \\ \text{wartość}}} \left[1 \pm \overbrace{\left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right)}^{\sim 0.177} \xi_0 + \dots \right]. \\
&\hspace{15em} \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{poprawki kwantowe} \\ \text{związane ze statystyką}}
\end{aligned}$$