Příklady ke zkoušce ze statistické fyziky

Tomáš Záležák

1. Uvažujte dvoučásticovou soustavu se třemi kvantovými stavy s energiemi $E \in \{0, \varepsilon$ a $3\varepsilon\}$. Teplotu T soustavy udržuje termostat.

   (a) Zapište výraz pro stavovou sumu Z, řídí-li se částice klasickým Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením a jsou-li rozlišitelné.

   Jsou-li částice rozlišitelné, je počet možných stavů počtem variací s opakováním 2. třídy (protože máme 2 částice) ze 3 prvků (máme 3 hladiny), tj. $3^2 = 9$.

E	r (číslo stavu)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\varepsilon_3 = 3\varepsilon$			•			•	•	•	• •
$\varepsilon_2 = 1\varepsilon$		•		•	• •	•		•	
$\varepsilon_1 = 0\varepsilon$	• •	•	•	•			•		
n_1	2	1	1	1	0	0	1	0	0
n_2	0	1	0	1	2	1	0	1	0
n_3	0	0	1	0	0	1	1	1	2
$E_r = \sum_r n_{1r}\varepsilon_r$	0	1	3	1	2	4	3	4	6

   Stavová suma je zavedena vztahem[1]

$$Z := \sum_r \mathrm{e}^{-E_r/T} \tag{1}$$

   Energie jednotlivých stavů označuje E_r, pro niž platí:

$$E_r := \sum_i n_{ir}\varepsilon_i \tag{2}$$

   Pro tento případ je tedy $E_r = n_{1r}\varepsilon_1 + n_{2r}\varepsilon_2 + n_{3r}\varepsilon_3$. Všechny stavy a jejich energie jsou shrnuty v přehledné tabulce výše. Potom pro stavovou sumu dostaneme:

$$Z = \mathrm{e}^{0\epsilon/T} + \mathrm{e}^{2\epsilon/T} + \mathrm{e}^{6\epsilon/T} + 2\left(\mathrm{e}^{1\epsilon/T} + \mathrm{e}^{3\epsilon/T} + \mathrm{e}^{4\epsilon/T}\right) \tag{3}$$

   (b) Nyní nechť jsou částice řízeny Boseho-Einstenovou statistikou.

   V tomto případě již jde o kvantové částice, a ty jsou navzájem nerozlišitelné. Počet stavů je roven kombinaci s opakováním 2. třídy ze 3 prvků, tj. $\binom{3+2-1}{2} = 6$. Stavová suma bude podobná jako v předchozím případě, jen stavy se stejnou energií (tj. 2 a 4, 3 a 7, 6 a 8 v předešlém případu) nebude možno rozlišit. Proto

$$Z = \mathrm{e}^{0\epsilon/T} + \mathrm{e}^{2\epsilon/T} + \mathrm{e}^{6\epsilon/T} + \mathrm{e}^{1\epsilon/T} + \mathrm{e}^{3\epsilon/T} + \mathrm{e}^{4\epsilon/T} \tag{4}$$

   (c) Tentokrát předpokládejme, že platí Fermiho-Diracova statistika.

   Opět půjde o nerozlišitelné kvantové částice. Na rozdíl od předešlého případu navíc platí Pauliho vylučovací princip, který nedovoluje více částicím setrvat v témž stavu. To vyloučí stavy 1, 5 a 9 z prvního případu a zůstane jen

$$Z = \mathrm{e}^{1\epsilon/T} + \mathrm{e}^{3\epsilon/T} + \mathrm{e}^{4\epsilon/T} \tag{5}$$

[1] Zde je teplota T uváděna v jednotkách energie, nikoli v kelvinech, Boltzmannovu konstantu lze proto zvolit bezrozměrnou a rovnu jedné, tj. $k = 1$. Pak je i podíl E_r/T v exponentu správný a bezrozměrný. Tato konvence bude dále použita všude.

2. Mějme jednorozměrný harmonický oscilátor s energiemi $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, kde ω je charakteristická frekvence oscilátoru a $n \in \mathbb{N}$ je celé kvantové číslo. Oscilátor je termostatem udržován při teplotě T.

   Stavová suma je dána v takovém případě takto:

$$Z = \sum_r \mathrm{e}^{-E_r/T} \tag{6}$$

   Zajímá-li nás pravděpodobnost výskytu stavu $|i\rangle >$ s energií E_i, lze využít základního předpokladu, že všechny mikrostavy v izolované soustavě, jíž zde tvoří harmonický oscilátor a termostat, jsou stejně pravděpodobné. První z nich (oscilátor) má energii E, entropii S a hustotu stavů Γ, druhý (termostat) E', S' a Γ'. Platí

$$E + E' = E_0 = \text{konst.}, \quad S + S' = S_0 = \text{konst.}, \quad \Gamma(E)\Gamma(E')' = \Gamma_0 = \text{konst.} \tag{7}$$

   Entropie S je logaritmus hustoty stavů, $S(E) = \ln \Gamma(E)$.

   Pro stav $|i\rangle$ a hustotu stavů termostatu platí:

$$\Gamma'(E_0 - E_r) = \mathrm{e}^{S'(E_0 - E_r)} \approx \mathrm{e}^{S'(E_0) - \frac{\partial S'}{\partial E'} E_r} = \mathrm{e}^{S'(E_0)} \mathrm{e}^{-E_r/T} = K\mathrm{e}^{-E_r/T} = P_r \tag{8}$$

   Veličina P_r určuje, kolik stavů celé izolované soustavy připadá na dílčí soustavu (zde oscilátor) a má význam pravděpodobnosti nalezení takového stavu. Pravděpodobnost je vhodné normovat takto

$$\sum_r P_r = 1 = \sum_r C\mathrm{e}^{-E_r/T} \Rightarrow C = 1/Z \tag{9}$$

   Při sečtení všech pravděpodobností se objevila stavová suma, pravděpodobnost nalezení jednoho stavu je tedy dána vzorcem

$$P_r = \frac{\mathrm{e}^{-E_r/T}}{\sum_i \mathrm{e}^{-E_i/T}} = \frac{\mathrm{e}^{E_r/T}}{Z} \tag{10}$$

   (a) Jaký je poměr pravděpodobnosti nalezení oscilátoru v prvním excitovaném stavu ku pravděpodobnosti nalezení v základním stavu?

   Použijeme odvozený vztah pro pravděpodobnost:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{\mathrm{e}^{-E_1/T}/Z}{\mathrm{e}^{-E_0/T}/Z} = \mathrm{e}^{(E_0 - E_1)/T} = \mathrm{e}^{-\hbar\omega/T} \tag{11}$$

   (b) Jaká je střední hodnota energie oscilátoru jako funkce teploty T?

   Střední hodnota je dána obvyklým vztahem $\langle E \rangle = \sum_{r=0}^{\infty} P_r E_r$.

$$\langle E \rangle = \sum_{r=0}^{\infty} P_r E_r = \frac{\sum_{r=0}^{\infty} E_r \mathrm{e}^{-E_r/T}}{Z} = \frac{T^2}{Z} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \sum_{r=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-E_r/T} = \frac{T^2}{Z} \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T} = T^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \ln Z \tag{12}$$

   Zde je vhodné zmínit zavedení volné energie F:

$$Z = \mathrm{e}^{-F/T} \Rightarrow \ln Z = -F/T \tag{13}$$

   Potom dostaneme

$$\langle E \rangle = T^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \left(-\frac{F}{T} \right) = F - T\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}T} \, (= F + TS = E) \tag{14}$$

Podařilo se tedy odvodit výraz, který má rozměr energie. Zbývá tak jen vyjádřit volnou energii F ze stavové sumy.

$$Z = \sum_{r=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-E_r/T} = \sum_{r=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(r+\frac{1}{2})\hbar\omega/T} = \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}} \sum_{r=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-r\hbar\omega/T} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{T}}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2T}} - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}} \tag{15}$$

Pak dostaneme pro volnou energii:

$$F = -T \ln Z = T \ln(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2T}} - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}) \tag{16}$$

Pro střední hodnotu energie dostaneme[2]

$$\langle E \rangle = F - T\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}T} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2T}} + \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2T}} - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}} = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cotgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \tag{17}$$

Jako určitou kontrolu správnosti lze použít fakt, že při nulové teplotě by měla být energie oscilátoru rovna energii základní.

$$\langle E \rangle|_{T=0\,\mathrm{J}} = \frac{\hbar\omega}{2} \lim_{T\to 0\,\mathrm{J}} \operatorname{cotgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \tag{18}$$

Prověřme:

$$\lim_{x\to 0} \frac{\mathrm{e}^{1/x} + \mathrm{e}^{-1/x}}{\mathrm{e}^{1/x} - \mathrm{e}^{-1/x}} = \lim_{y\to\infty} \frac{\mathrm{e}^{y} + \mathrm{e}^{-y}}{\mathrm{e}^{y} - \mathrm{e}^{-y}} = \lim_{y\to\infty} \frac{\mathrm{e}^{2y}+1}{\mathrm{e}^{2y}-1} = \lim_{y\to\infty} \left(\frac{\mathrm{e}^{2y}-1}{\mathrm{e}^{2y}-1} + \frac{2}{\mathrm{e}^{2y}-1} \right) = 1 \tag{19}$$

Skutečně platí

$$\langle E \rangle|_{T=0\,\mathrm{J}} = \frac{\hbar\omega}{2} \tag{20}$$

3. Pro dvourozměrný ideální kvantový nerelativistický plyn najděte tepelnou kapacitu pro pevně danou plochu.

   Nejprve vyjádřeme stavovou sumu kvantového plynu obdobně jako ve vztahu (1).

$$Z := \mathrm{e}^{-\Omega/T} = \sum_r \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T} \tag{21}$$

   Energie jednotlivých stavů je určena vztahem (2). Ve vztahu (21) je navíc chemický potenciál μ, počet částic ve stavu $|r\rangle$ určuje $N_r = \sum_i^N n_{ir}$.

$$\mathrm{e}^{-\Omega/T} = \prod_{i=1}^{N} \sum_{n_i=0}^{\{\infty,1\}} \mathrm{e}^{-n_i(\varepsilon_i-\mu)/T} = \begin{cases} \displaystyle\prod_{i=1}^{N} \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)/T}} & \text{pro bosony} \\ \displaystyle\prod_{i=1}^{N} \left(1+\mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)/T}\right) & \text{pro fermiony} \end{cases} \tag{22}$$

   Horní mez součtu v (22) je ∞ pro bosony a 1 pro fermiony. Po další úpravě vyjde konečný vztah:

$$\Omega = \pm T \sum_{i=0}^{\infty} \ln\left(1 \mp \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/T}\right) \tag{23}$$

   Horní znaménka přísluší bosonům, spodní fermionům.

   Pro další výpočet lze předpokládat, že energiových hladin je velmi mnoho a jsou od sebe poměrně málo vzdáleny. Přibližně lze tak součet nahradit integrálem.

$$\sum_i \to \int \mathrm{d}^2 k \rho(k)$$

[2] Je-li $F = T \ln f(T)$, pak $F - T\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}T} = F - T\ln f(T) - T^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \ln f(T) = -T^2 \frac{\mathrm{d}f(T)/\mathrm{d}T}{f(T)}$.

Energii nerelativistických částic určuje vztah:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \vec{k} = (k_x, k_y) = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y), \quad n_x, n_y \in \mathbb{N}. \tag{24}$$

Vlnový vektor $\vec{k}$ je prvkem reciprokého prostoru a na jeden stav připadá objem[3] $(\pi/L)^2 = \pi^2/V$, při čemž V zde poněkud neobvykle označuje *plochu* (to aby se nepletl s entropií S). Hustota stavů $\rho(k)$ potom získáme jako převrácenou hodnotu tohoto objemu:

$$\rho(k) = \frac{V}{\pi^2} \tag{25}$$

Dostaneme tak integrál

$$\begin{aligned}
\Omega &= \pm T \int_0^\infty \mathrm{d}^2 k \, \frac{V}{\pi^2} \ln\left[1 \mp \mathrm{e}^{-\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)/T}\right] = \left| \begin{array}{c} \text{polární souřadnice} \\ \text{jeden kvadrant} \end{array} \right| = \\
&= \pm T \overbrace{\int_0^{\pi/2} \mathrm{d}\varphi}^{\pi/2} \int_0^\infty \mathrm{d}k \, k \frac{V}{\pi^2} \ln\left[1 \mp \mathrm{e}^{-\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)/T}\right] = \left| \begin{array}{rcl} k &=& \sqrt{2mE}/\hbar \\ \mathrm{d}k &=& \mathrm{d}E\sqrt{m/2E\hbar^2} \end{array} \right| = \\
&= \pm T \int_0^\infty \mathrm{d}E \sqrt{\frac{m}{2E\hbar^2}} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{\pi}{2} \frac{V}{\pi^2} \ln\left[1 \mp \mathrm{e}^{-(E-\mu)/T}\right] = \\
&= \pm T \frac{Vm}{2\hbar^2 \pi} \int_0^\infty \mathrm{d}E \, \ln\left[1 \mp \mathrm{e}^{-(E-\mu)/T}\right] = \left| \begin{array}{rcl} E &=& XT \\ \mathrm{d}E &=& \mathrm{d}X \, T \end{array} \right| \\
&= \pm T \frac{Vm}{2\hbar^2 \pi} T \int_0^\infty \mathrm{d}X \, \ln\left[1 \mp \mathrm{e}^{-X} \mathrm{e}^{\mu/T}\right] \\
&= \pm T^2 \frac{Vm}{2\hbar^2 \pi} \left\{ \Big[\overbrace{X \ln\left(1 \pm \mathrm{e}^{-X} \mathrm{e}^{\mu/t}\right)}^{f(X), \ [f(X)]_0^\infty = 0} \Big]_0^\infty - \int_0^\infty \mathrm{d}X \, X \frac{\pm \mathrm{e}^{-X} \mathrm{e}^{\mu/T}}{1 \mp \mathrm{e}^{-X} \mathrm{e}^{\mu/T}} \right\} = \\
&= \pm T^2 \frac{Vm}{2\hbar^2 \pi} \overbrace{\int_0^\infty \mathrm{d}X \, X \frac{\mp 1}{\mathrm{e}^{X - \mu/T} \mp 1}}^{\mp (B,F)_1(\mu/T)} = -T^2 \frac{Vm}{2\hbar^2 \pi} (B,F)_1(\mu/T)
\end{aligned} \tag{26}$$

Veličina Ω se jmenuje Landauův potenciál. Pokud se vrátíme zpět k rovnici (21), můžeme ukázat, jak z něj získáme hledanou tepelnou kapacitu.

$$\Omega = -T \ln \sum_r \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T} = -T \ln Z \tag{27}$$

Potom

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Omega}{\partial T} &= \frac{\Omega}{T} - \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\Omega}{T} - T \frac{\sum_r \frac{E_r - \mu N_r}{T^2} \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T}}{\sum_i \mathrm{e}^{-(E_i - \mu N_i)/T}} = \frac{\Omega - \langle E - \mu N \rangle}{T} = \\
&= \frac{\Omega - (E - \mu N)}{T}
\end{aligned} \tag{28}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -T \frac{\sum_r \frac{N_r}{T} \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T}}{\sum_i \mathrm{e}^{-(E_i - \mu N_i)/T}} = -\langle N \rangle = -N \tag{29}$$

Pomocí těchto rovnic lze vyjádřit energii:

$$E = \left(1 - T\frac{\partial}{\partial T} - \mu \frac{\partial}{\partial \mu}\right) \Omega \tag{30}$$

[3] Veličina L je hrana krychle nepropustně omezující částici, pro níž je řešena Schrödingerova rovnice dávající vlnové funkce. Jde o tzv. *Born-Karmanovy* okrajové podmínky, které dávají řešení, jež poté skládáme podle *Blochova teorému*. Podíl π/L určuje rozměr *Brillouinovy zóny*.

Nyní připomene 1. termodynamický zákon ve vhodném tvaru pro tento případ:

$$E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, \quad E = \delta Q + \delta W \tag{31}$$

Z něj plyne několik užitečných rovností:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} + \mu\frac{\partial N}{\partial T} \tag{32}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = T\frac{\partial S}{\partial \mu} + \mu\frac{\partial N}{\partial \mu} \tag{33}$$

Následuje několik poněkud umělých úprav:

$$\begin{aligned}
E &= E - T\frac{\partial E}{\partial T} - \mu\frac{\partial E}{\partial \mu} + T\frac{\partial E}{\partial T} + \mu\frac{\partial E}{\partial \mu} = \\
&= \left(1 - T\frac{\partial}{\partial T} - \mu\frac{\partial}{\partial \mu}\right) E + T^2\frac{\partial S}{\partial T} + \mu^2\frac{\partial N}{\partial \mu} T\mu\left(\frac{\partial N}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial \mu}\right) = \\
&= \left(1 - T\frac{\partial}{\partial T} - \mu\frac{\partial}{\partial \mu}\right) E + T\left[\frac{\partial (TS)}{\partial T} - S\right] + \mu\left[\frac{\partial (\mu N)}{\partial \mu} - N\right] T\frac{\partial(\mu N)}{\partial T} + \mu\frac{\partial (TS)}{\partial \mu} = \\
&= -TS - \mu N + \left(1 - T\frac{\partial}{\partial T} - \mu\frac{\partial}{\partial \mu}\right) E + T\frac{\partial}{\partial T}(TS + \mu N) + \mu\frac{\partial}{\partial \mu}(TS + \mu N) \\
&= \left(1 - T\frac{\partial}{\partial T} - \mu\frac{\partial}{\partial \mu}\right)(E - TS - \mu N)
\end{aligned} \tag{34}$$

Srovnáním s rovnicí (30) získáme

$$\Omega = E - TS - \mu N \tag{35}$$

Diferencováním dostaneme:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\Omega &= \mathrm{d}E - \mathrm{d}(TS) - \mathrm{d}(\mu N) = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu = \\
&= -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu
\end{aligned} \tag{36}$$

Z toho plyne

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial \Omega}{\partial V} = -P \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -N \tag{37}$$

Tepelnou kapacitu při konstantním objemu najdeme z 1. termodynamického zákona (31) úvahou. Soustava si vyměňuje teplo s okolím (δQ), objem soustavy se nemění ($V =$ konst.), nekoná se tedy práce ($\delta W = 0$). Je-li soustava uzavřena, nemění se ani počet částic unitř ($N =$ konst.). Potom platí:

$$c_V = \left.\frac{\delta Q}{\delta T}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right| V,N = -T\left.\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2}\right| V,N \tag{38}$$

Stačí tedy zderivovat Landauův potenciál (26) dvakrát podle teploty a upravovat funkce $(B{,}F)_n(\mu/T)$.

Nejprve tyto zvláštní funkce derivujme:

$$\begin{aligned}
(B{,}F)_n(y) &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\, \frac{x^n}{e^{x-y} \mp 1} \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}(B{,}F)_n(y) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\int_0^\infty \mathrm{d}x\, \frac{x^n}{\mathrm{e}^{x-y} \mp 1} = \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\frac{1}{e^{x-y} \mp 1} = \\
&= -\int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{1}{\mathrm{e}^{x-y} \mp 1} = -\left[\frac{x^n}{\mathrm{e}^{x-y} \mp 1}\right]_0^\infty + \qquad (39) \\
&+ \; n\int_0^\infty \mathrm{d}x\, \frac{x^{n-1}}{\mathrm{e}^{x-y} \mp 1} = n(B{,}F)_{n-1}(y) \qquad (40)
\end{aligned}$$

Nejprve vypočtěme entropii:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{Vm}{2\hbar^2\pi}\left[2T(B,F)_1(\mu/T) - \mu(B,F)_0(\mu/T)\right] \tag{41}$$

Nakonec určeme tepelnou kapacitu při konstantním objemu:

$$c_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{Vm}{2\hbar^2\pi}\left[2T(B,F)_1(\mu/T) - 2\mu(B,F)_0(\mu/T)\right] \tag{42}$$

(a) Případ vysokých teplot pro fermionový i bosonový plyn. Pro $T \to \infty$ a $\frac{N}{V} \to 0$ je nutno vypočítat rozvoj v $y \to -\infty$:

$$\begin{aligned}
(B,F)_n(y) &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\,\frac{x^n}{\mathrm{e}^{x-y} \mp 1} = \int_0^\infty \mathrm{d}x\,x^n \mathrm{e}^{y-x}\frac{1}{1 \mp \mathrm{e}^{y-x}} \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}x\,x^n \mathrm{e}^{y-x}\sum_{i=0}^{\infty}(\pm 1)^i(\mathrm{e}^{y-x})^i = \sum_{i=1}^{\infty}(\pm 1)^{i-1}\mathrm{e}^{iy}\int_0^\infty \mathrm{d}x\,x^n \mathrm{e}^{-ix} = \\
&= \left|\begin{array}{rcl} x &=& t/i \\ \mathrm{d}x &=& \mathrm{d}t/i \end{array}\right| = \sum_{i=1}^{\infty}(\pm 1)^{i-1}\mathrm{e}^{iy}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}t\,t^n}{i^{n+1}}\mathrm{e}^{-t} = \\
&= \Gamma(n+1)\sum_{i=1}^{\infty}(\pm 1)^{i-1}\frac{\mathrm{e}^{iy}}{i^{n+1}}
\end{aligned} \tag{43}$$

Pro $(B,F)_0(y)$ hledáme součet řady: $\displaystyle\sum_{i=1}^{\infty}(\pm 1)^{i-1}\frac{x^i}{i} = \mp\ln(1 \mp x)$. Důkaz obráceným přímým výpočtem:

$$\mp\ln(1 \mp x) = \mp\int \mathrm{d}x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln(1 \mp x) = \int\frac{\mathrm{d}x}{1 \mp x} = \int \mathrm{d}x\sum_{i=0}^{\infty}(\pm 1)^i x^i = \sum_{i=1}^{\infty}(\pm 1)^{i-1}\frac{x^i}{i}$$

Pro $(B,F)_1(y)$ máme $\displaystyle\sum_{i=1}^{\infty}(\pm 1)^{i-1}\frac{x^i}{i^2}$, součtem této řady je polylogaritmus.

Výše uvedené funkce by stačilo dosadit do (42), výsledek by však nebyl názorný. Lze však rozvoj omezit a funkce $(B,F)_n$ invertovat. Spočítejme napřed ještě počet částic z Landauova potenciálu:

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{TVm}{2\hbar^2\pi}(B,F)_0(\mu/T) \tag{44}$$

Dále platí

$$(B,F)_0(y) = x = \frac{N}{V}\frac{2\hbar^2\pi}{mT} \approx \Gamma(1)\left(\mathrm{e}^y \pm \frac{\mathrm{e}^{2y}}{2} + \frac{\mathrm{e}^{3y}}{3}\right) \tag{45}$$

Zde x zastupuje funkce $(B,F)_0$. Zvolme přiblížení do 2. řádu $\mathrm{e}^y = x + f(x)$ a dosaďme do (45):

$$x + f(x) \pm \frac{x^2 + fx + f^2}{2} = x \overset{f^2 \to 0}{\Longrightarrow} f(x)(1 \pm x) \pm \frac{x^2}{2} = 0 \overset{xf \to 0}{\Longrightarrow} f(x) \approx \frac{\mp x^2}{2} \tag{46}$$

Máme tak výraz pro $\mathrm{e}^y = \mathrm{e}^{\mu/T}$:

$$\mathrm{e}^{\mu/T} = x \mp \frac{x^2}{2} \Rightarrow \frac{\mu}{T} = \ln\left(x \mp \frac{x^2}{2}\right) = \ln\left[x\left(1 \mp \frac{x}{2}\right)\right] = \ln x + \ln\left(1 \mp \frac{x}{2}\right) \approx \ln x \mp \frac{x}{2} \tag{47}$$

Nakonec zbývá ještě dosadit za e^y do $(B,F)_1$:

$$(B,F)_1(y) \approx \Gamma(2)\left[\mathrm{e}^y \pm \frac{\mathrm{e}^{2y}}{4}\right] = x \mp \frac{x^2}{2} \pm \frac{\left(x \mp \frac{x^2}{2}\right)^2}{4} \approx x \mp \frac{x^2}{4} \tag{48}$$

Nakonec vše dosadíme do vztahu (42) pro tepelnou kapacitu:

$$c_V = \frac{Vm}{2\hbar^2\pi}\left[2T\left(x \mp \frac{x^2}{2}\right) - 2T\left(\ln x \mp \frac{x^2}{4}\right)x\right] = 2N \pm \frac{N^2}{V}\frac{\pi\hbar^2}{2mT} - N\ln\left(\frac{N}{V}\frac{2\hbar^2\pi}{mT}\right) \tag{49}$$

(b) Případ nízkých teplot pro fermionový plyn.
Platí $T \to 0$ a $\frac{N}{V} \to \infty$, je zde třeba udělat rozvoj pro $\lim\limits_{y\to\infty} F_n(y)$:

$$\begin{aligned}
F_n(y) &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\, \frac{x^n}{\mathrm{e}^{x-y}+1} = \left|\begin{array}{rcl} x-y &=& z \\ \mathrm{d}x &=& \mathrm{d}z \end{array}\right| = \\
&= \int_{-y}^0 \mathrm{d}z\, \frac{(z+y)^n}{\mathrm{e}^z+1} + \int_0^\infty \mathrm{d}z\, \frac{(z+y)^n}{\mathrm{e}^z+1} = \\
&= \int_0^y \mathrm{d}z\, \frac{(-z+y)^n}{\mathrm{e}^{-z}+1}\frac{\mathrm{e}^z}{\mathrm{e}^z} + \int_0^\infty \mathrm{d}z\, \frac{(z+y)^n}{\mathrm{e}^z+1} = \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}z\, \frac{(z+y)^n}{\mathrm{e}^z+1} + \int_0^y \mathrm{d}z\,(y-z)^n - \int_0^y \mathrm{d}z\, \frac{(y-z)^n}{\mathrm{e}^z+1} \approx \\
&\overset{y\to\infty}{\approx} \int_0^y \mathrm{d}z\, \frac{(y+z)^n-(y-z)^n}{\mathrm{e}^z+1} + \left[\frac{(y-z)^{n+1}}{n+1}\right]_y^0 = \\
&= \frac{y^{n+1}}{n+1} + y^n \int_0^\infty \mathrm{d}z\, \frac{(1+\frac{z}{y})^n-(1-\frac{z}{y})^n}{\mathrm{e}^z+1} = \\
&= \frac{y^{n+1}}{n+1} + 2ny^{n-1}\int_0^\infty \mathrm{d}z\, \frac{z}{\mathrm{e}^z+1} + \cdots \approx \frac{y^{n+1}}{n+1} + 2ny^{n-1}F_1(0)
\end{aligned} \tag{50}$$

Vyjádřeme ještě zvlášť hodnotu funkce v nule:

$$\begin{aligned}
F_n(0) &= \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}z\, z^n}{\mathrm{e}^z+1} = \int_0^\infty \mathrm{d}z\, z^n \mathrm{e}^{-z}\frac{1}{1+\mathrm{e}^{-z}} \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}z\, z^n \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j-1}\mathrm{e}^{-jz} = \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j-1}\int_0^\infty \mathrm{d}z\, z^n \mathrm{e}^{-jz} \\
&= \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j-1}\frac{\Gamma(n+1)}{j^{n+1}}
\end{aligned} \tag{51}$$

Využijeme Riemannovy zeta-funkce:

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s} \tag{52}$$

Dále provedeme úpravu

$$\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s} - \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n^s} = 2\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(2n)^s} = \frac{1}{2^{s-1}}\zeta(s) \tag{53}$$

Pak dostaneme:

$$F_n(0) = \frac{1}{2^n}\Gamma(n+1)\zeta(n+1) \tag{54}$$

Pak $F_1(0) = \frac{1}{2}\Gamma(2)\zeta(2) = \pi^2/12$. Ze vztahu (50) je pak přímo vidět, že:

$$\begin{aligned} F_0(y) &= y \qquad (55) \\ F_1(y) &= \frac{y^2}{2} + 2F_1(0) = \frac{y^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} \qquad (56) \end{aligned}$$

To lze nakonec dosazdit to vztahu pro entropii (41):

$$S = \frac{Vm}{2\hbar^2\pi}\left[2T\left(\frac{y^2}{2} + \frac{\pi^2}{6}\right) - Ty^2\right] = \frac{VmT}{\hbar^2}\frac{\pi}{6} \qquad (57)$$

Výsledek pro entropii není zbytečný, takto můžeme ověřit, že splňuje 3. termodynamický zákon, tj. $\lim_{T\to 0} S(T) = 0$. Tepelnou kapacitu snadno vypočítáme:

$$c_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{TVm\pi}{6\hbar^2} \qquad (58)$$

4. Příklad 4

5. Je dána soustava N slabě na sebe působících částic s teplotou T vysokou tak, že lze uplatnit klasickou statistickou mechaniku. Částice mají hmotnost m a vykonávají jednorozměrné kmity kolem rovnovážné polohy. Za úkol je najít tepelnou kapacitu soustavy pro případ vratné síly: a) $F = -Cx$, b) $F = -Cx^2$.

   K řešení použijme Einsteinův model, v němž částice kmitají nezávisle na sobě.

   Pro stavovou sumu platí vztah:

$$Z = \mathrm{e}^{-F/T} = \sum_r \mathrm{e}^{E_r/T} = \prod_{i=1}^{N}\sum_{n_i}\mathrm{e}^{-n_i\varepsilon_i/T} \qquad (59)$$

   Energie je dána součtem energie kinetické a potenciální, potenciální energii zase určuje vykonaná práce po dané dráze.

$$E = \frac{p^2}{2m} + U = \frac{p^2}{2m} + \int_0^x \mathrm{d}\tilde{x}F = \left\{\begin{array}{lrcl} \text{a)} & \int_0^x \mathrm{d}\tilde{x}C\tilde{x} & = & Cx^2/2 \\ \text{b)} & \int_0^x \mathrm{d}\tilde{x}C\tilde{x}^2 & = & Cx^3/3 \end{array}\right. \qquad (60)$$

   V dalším kroku je třeba nahradit integrací přes fázový prostor. Pro snazší výpočet uveďmě nejprve postup při řešení dvou integrálů:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\alpha x^2} = \left|\begin{array}{rcl} x & = & \sqrt{t/\alpha} \\ \mathrm{d}x & = & \mathrm{d}t/(2\sqrt{\alpha t}) \end{array}\right| = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}t}{2\sqrt{\alpha}}t^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-t} = \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{2\sqrt{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha}} \qquad (61)$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\alpha x^3} = \left|\begin{array}{rcl} x & = & \sqrt[3]{t/\alpha} \\ \mathrm{d}x & = & \mathrm{d}t\frac{1}{3}t^{-\frac{2}{3}}\alpha^{-\frac{1}{3}} \end{array}\right| = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}t}{3\alpha^{\frac{1}{3}}}t^{-\frac{2}{3}}\mathrm{e}^{-t} = \frac{\Gamma(\frac{1}{3})}{3\sqrt[3]{\alpha}} = \frac{\Gamma(\frac{4}{3})}{\sqrt[3]{\alpha}} \qquad (62)$$

   Vyřešme nejprve případ pro vratnou sílu $F = -Cx$, tj. případ a):

$$Z = \prod_{i=1}^{N}\left[\int_0^\infty \mathrm{d}p\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}x}{2\pi\hbar}\mathrm{e}^{-\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{C}{2}x^2\right)/T}\right] = \prod_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_0^\infty \mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mT}}\int_0^\infty \mathrm{d}x\,\mathrm{e}^{-\frac{C}{2T}x^2}\right] = \left(\frac{T}{4\hbar}\sqrt{\frac{m}{C}}\right)^N \qquad (63)$$

   Potom platí pro volnou energii:

$$F = -T\ln Z = -T\ln\left(\frac{T}{4\hbar}\sqrt{\frac{m}{C}}\right)^N = -TN\left[\ln T + \ln\left(\frac{1}{4\hbar}\sqrt{\frac{m}{C}}\right)\right] \qquad (64)$$

Entropii dostaneme takto:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\left[\ln T + \ln\left(\frac{1}{4\hbar}\sqrt{\frac{m}{C}}\right)\right] + N \tag{65}$$

Tepelnou kapacitu při konstantním objemu je:

$$c_v = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = N \tag{66}$$

Teď spočítejme obdobně totéž pro případ b), sílu $F = -Cx^2$:

$$Z = \prod_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_0^{\infty}\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mT}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}x\,\mathrm{e}^{-\frac{C}{3T}x^3}\right] = \left[\sqrt{\frac{mT}{2\pi}}\frac{1}{2\hbar}\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\sqrt[3]{\frac{2T}{C}}\right]^N \tag{67}$$

Potom platí pro volnou energii:

$$F = -T\ln Z = -TN\left\{\frac{5}{6}\ln T + \ln\left[\sqrt{\frac{m}{2\pi}}\frac{1}{2\hbar}\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\sqrt[3]{\frac{2}{C}}\right]^N\right\} \tag{68}$$

Entropii dostaneme takto:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\left[\frac{5}{6}\ln T + \ln(\cdots)\right] + \frac{5}{6}N \tag{69}$$

Tepelná kapacita při konstantním objemu je:

$$c_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = \frac{5}{6}N \tag{70}$$

6. Určete tepelnou kapacitu grafitu s použitím velmi jednoduchého modelu s anizotropní krystalovou strukturou. Každý atom uhlíku může kmitat kolem rovnovážné polohy ve třech rozměrech. Vratné síly působící v krystalové rovině jsou velmi velké a vlastní frekvence $w_{\parallel}$ těchto kmitů jsou tak vysoké, že odpovídají energiím vysoko nad 300 K. Naopak ve směru kolmém jsou frekvence $w_{\perp}$ nízké a hluboko pod 300 K. Na základě tohoto určete c_V při teplotě 300 K.

   K řešení lze použít Einsteinův model podobně jako v předchozí úloze, jen tentokrát jde o trojrozměrný případ. Zvolme souřadnice tak, že krystalové roviny, v nichž působí silné vratné síly, jsou rovnoběžné s rovinou xy.

   Pro energii jednorozměrného oscilátoru platí vztah:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \tag{71}$$

   Stavová suma je pro jednu částici potom dána vzorcem (15)

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-E_n/T} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2T}} - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}} = \frac{1}{2\sinh\frac{\hbar\omega}{2T}} \tag{72}$$

   Pro celou soustavu, která je trojrozměrná, dostaneme výsledek součinem tří těchto výsledků s frekvencemi $\omega_{\parallel}, \omega_{\parallel}, \omega_{\perp}$ a umocněním na N.

$$Z = \left[\frac{1}{2\sinh\frac{\hbar\omega_{\parallel}}{2T}}\frac{1}{2\sinh\frac{\hbar\omega_{\parallel}}{2T}}\frac{1}{2\sinh\frac{\hbar\omega_{\perp}}{2T}}\right]^N \tag{73}$$

Pro volnou energii potom dostaneme:

$$F = -T \ln Z = TN \left(2 \ln 2 \sinh \frac{\hbar\omega_\parallel}{2T} + \ln 2 \sinh \frac{\hbar\omega_\perp}{2T} \right) \tag{74}$$

Entropie je určena takto:

$$\begin{aligned} S = -\frac{\partial F}{\partial T} &= -N \left(2 \ln 2 \sinh \frac{\hbar\omega_\parallel}{2T} + \ln 2 \sinh \frac{\hbar\omega_\perp}{2T} \right) \\ &+ TN \left[2 \left(\operatorname{cotgh} \frac{\hbar\omega_\parallel}{2T} \right) \frac{\hbar\omega_\parallel}{2T^2} + \left(\operatorname{cotgh} \frac{\hbar\omega_\perp}{2T} \right) \frac{\hbar\omega_\perp}{2T^2} \right] \end{aligned} \tag{75}$$

Tepelná kapacita je určena takto:

$$\begin{aligned} c_V &= T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{2N}{\sinh^2 \frac{\hbar\omega_\parallel}{2T}} \frac{(\hbar\omega_\parallel)^2}{4T^2} + \frac{N}{\sinh^2 \frac{\hbar\omega_\perp}{2T}} \frac{(\hbar\omega_\perp)^2}{4T^2} \\ &= N \left[2 \left(\frac{\hbar\omega_\parallel}{2T \sinh \frac{\hbar\omega_\parallel}{2T}} \right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega_\perp}{2T \sinh \frac{\hbar\omega_\perp}{2T}} \right)^2 \right] \end{aligned} \tag{76}$$

Ze zadání máme $\hbar\omega_\parallel \gg k_B\, 300$ K a $\hbar\omega_\perp \ll k_B\, 300$ K. Potom pro $T \approx k_B\, 300$ K:

$$\frac{\hbar\omega_\parallel}{2T} \gg 1, \quad \frac{\hbar\omega_\perp}{2T} \ll 1$$

Můžeme použít tyto limity k dalším úpravám:

$$\lim_{x\to 0} \frac{x}{\sinh x} \overset{\mathrm{d}/\mathrm{d}x}{=} \lim_{x\to 0} \frac{1}{\cosh x} = 1 \tag{77}$$

$$\lim_{x\to \infty} \frac{x}{\sinh x} = \lim_{t\to 0} \frac{1/t}{\sinh 1/t} \overset{\mathrm{d}/\mathrm{d}t}{=} \lim_{t\to 0} \frac{-1/t^2}{-(\cosh 1/t)/t^2} = \lim_{x\to\infty} \frac{1}{\cosh x} = 0 \tag{78}$$

Limita (78) zruší první člen v (76), limita (77) je rovna jedné a vztah (76) pro tepelnou kapacitu přejde v jednoduchý tvar

$$c_V = 2N \tag{79}$$

7. Elektromagnetické záření teploty T_i vyplňuje tepelně izolovanou dutinu s objemem V. Jakou bude mít teplotu T_f po kvazistatickém zvětšení objemu na $8V$?

Kvazistatický děj se skládá z pomalých změn, při nichž je soustava stále v rovnováze. Nemění se hustota stavů, tedy ani entropie ($S =$ konst.). Soustava je navíc tepelně izolovaná.

K výpočtu bude třeba nalézt vztah pro entropii, o které víme, že je konstantní. K odvození je potřeba nalézt Landaův potenciál takovým způsobem, jako to ukazuje vzorec (26), ovšem s touto disperzní relací pro ultrarelativistické částice:

$$E = pc = \hbar k c, \quad \vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N} \tag{80}$$

Hustota stavů je zde

$$\rho(k) = \frac{V}{\pi^3}, \tag{81}$$

na rozdíl od (25) jde o trojrozměrný případ.

Stačí tedy obměnit integrál (26), tentokrát jen velmi stručně[4]:

$$
\begin{aligned}
\Omega &= \pm T\int_0^\infty \mathrm{d}^3k\frac{V}{\pi^3}\ln\left(1\mp \mathrm{e}^{-(\hbar kc-\mu)/T}\right) = \left|\begin{array}{c}\text{sférické souřadnice}\\ \text{jeden oktant}\end{array}\right| = \\
&= \pm T\overbrace{\int_0^{\pi/2}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi/2}\mathrm{d}\theta\sin\theta}^{\pi/2}\int_0^\infty \mathrm{d}k k^2\frac{V}{\pi^3}\ln\left(1\mp \mathrm{e}^{-(\hbar kc-\mu)/T}\right) = \left|\begin{array}{ccc} k &=& E/\hbar c\\ \mathrm{d}k &=& \mathrm{d}E/\hbar c\end{array}\right| = \\
&= \pm T\frac{\pi}{2}\frac{V}{\pi^3}\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}E E^2}{(\hbar c)^3}\ln\left(1\mp \mathrm{e}^{-(E-\mu)/T}\right) = \left|\begin{array}{ccc} E &=& XT\\ \mathrm{d}E &=& \mathrm{d}XT\end{array}\right| \overset{i.p.p.}{=} \\
&\overset{i.p.p.}{=} = \mp T^4\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \mathrm{d}X\frac{X^3/3}{\mathrm{e}^{X-\mu/T}\mp 1} = -T^4\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3}(B,F)_3(\mu/T)
\end{aligned}
\tag{82}
$$

Pro entropii potom platí:

$$
S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3}\left(\frac{4}{3}T^3B_3(\mu/T) - \mu T^2B_2(\mu/T)\right) = \text{konst.} \tag{83}
$$

Jednou z podmínek pro rovnovážný stav je minimální hodnota volné energie.

$$
F(T,V,N) = E(S,V,N) - TS \Rightarrow \mathrm{d}F(T,V,N) = \mathrm{d}E - \mathrm{d}(TS) = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{84}
$$

Potom jistě musí platit

$$
\mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = 0 \tag{85}
$$

Potom se velmi zjednoduší vztah (83) do podoby

$$
VT^3 = \frac{3}{4}\frac{S(2\pi\hbar c)^2}{4\pi B_3(0)} = K = \text{konst.} \tag{86}
$$

Z toho plyne:

$$
VT_i^3 = 8VT_f^3 \Rightarrow T_f = T_i/2 \tag{87}
$$

Po skončení děje bude mít fotonový plyn (eletromagnetické záření) v dutině poloviční teplotu.

[4] Landauův potenciál pro fermiony nás v tomto případě sice nezajímá, jeho zahrnutí ve vztahu však ničemu nepřekáží a může se hodit někdy jindy.