

Nieoddziaływujące gazy Bosego –
zastosowania dużego zespołu kanonicznego do
opisu

gazu fononów (drgania sieci krystalicznej) oraz

gazu fotonów

(promieniowanie ciała doskonale czarnego)

Dotychczas obliczaliśmy funkcję rozdziału:

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

lub

$$Z = \sum_{l_N, N} e^{-\beta(E(l) - \mu N(l))}$$

{l}-zespół liczb kwantowych
wyznaczających stan układu o
zadanej energii i określonej liczbie
cząstek

l-stan układu, przy założeniu
określonej liczby cząstek

dla nieoddziaływujących cząstek

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

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

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

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

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

$\epsilon_1, \dots, \epsilon_N \rightarrow$ energie ϵ_τ stanów kwantowych

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow$

$n_1, \dots, n_N \rightarrow$ obsadzenia n_τ stanów o energiach ϵ_τ .

Zatem energia układu N takich cząstek dana jest przez

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

$$l \equiv \{n_{\tau}\} \equiv \{n_1, n_2, \dots, n_{\tau}, \dots\}, \quad \sum_i n_i = N,$$

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

Stąd, na przykład, kanoniczna funkcja rozdziału Z_N dana jest przez

$$Z_N = \sum'_{\{n_\tau\}} e^{-\beta \sum_\tau \epsilon_\tau n_\tau}; \quad N = \sum_\tau n_\tau,$$

Równanie powyższe ma zastosowanie w przypadku, gdy liczba (quasi-)cząstek nie jest zachowana, tzn. dla bezmasowych bosonów¹ W tym przypadku liczba cząstek może przyjmować dowolną wartość między zerem i nieskończonością, a to z kolei redukuje sumę 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

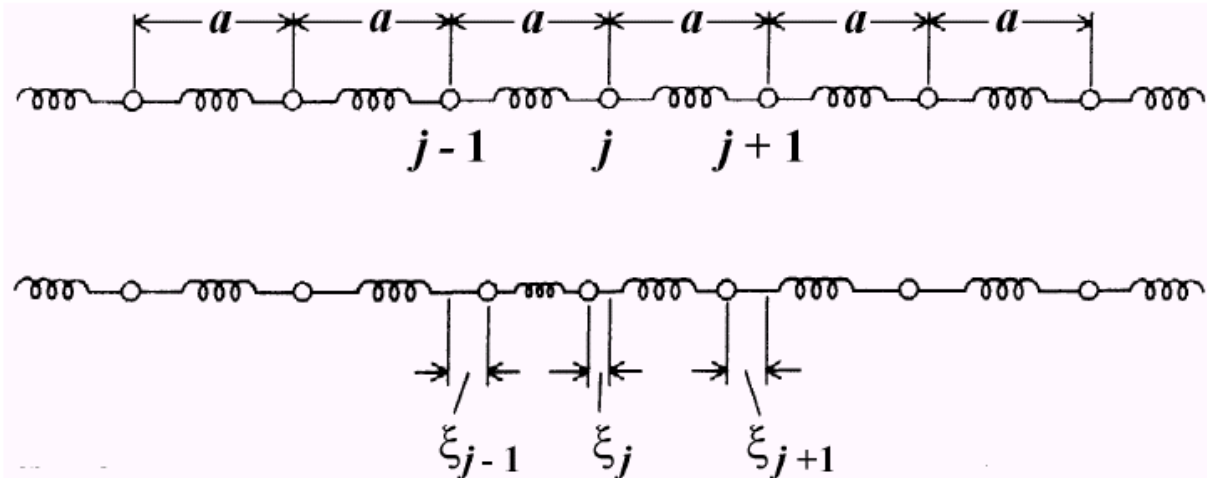
Stąd, dla energii swobodnej otrzymamy wzór

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

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.

Przeanalizujemy obecnie 2 przykłady dla których wzór powyższy ma bezpośrednie zastosowanie, mianowicie **termodynamikę drgań sieci w kryształach**, oraz **promieniowanie ciała doskonale czarnego**.

Drgania kryształów jednoatomowych - fonony



$$\begin{aligned}
 U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N}) &= U(0, 0, \dots, 0) + \underbrace{\sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_0}_{=0} \xi_j \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots \\
 &= U(0, 0, \dots, 0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} \xi_i \xi_j + \dots
 \end{aligned}$$

$$U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N}) = U(0, 0, \dots, 0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} \xi_i \xi_j + \dots$$

- Mamy $3N$ współrzędnych normalnych, lub inaczej
- układ liniowych oscylatorów harmonicznycch o częstościach

$$\omega_j = (k_j/\mu_j)^{1/2} \quad \text{dla } N \sim 10^{23}$$

- Całkowitą energię kryształu można zapisać w tym przypadku jako:

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

Energię, E , można interpretować jako energię układu n_1, n_2, \dots, n_{3N} niezależnych, nierozróżnialnych cząstek, obsadzających stany $1, 2, \dots, 3N$ o energiach $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2, \dots, \hbar\omega_{3N}$. Ponieważ nie ma ograniczeń na liczby obsadzeń $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ muszą to być bezmasowe bosony (o spinie 1 - bo istnieją 3 polaryzacje). Takie "quasi-cząstki" nazywają się właśnie fononami. Zatem drgający kryształ w przybliżeniu harmonicznym to gaz nieoddziaływujących fononów i do odpowiednich rachunków termodynamicznych można używać bądź wzorów dla oscylatorów, bądź równoważnych relacji

wyprowadzonych dla bezmasowych bozonów

Więc "3N" jest na liczbę stanów jednocząstkowych, a nie na ich obsadzenie, *tzn.* zmienna "3N" odnosi się do potencjału chemicznego kryształu i jest związana z dodaniem (lub odjęciem) "fizycznego" atomu, a nie z liczbą fononów.

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

$$Z = e^{-\beta U(\rho)} \prod_{j=1}^{3N} \left[\frac{e^{-\frac{\beta}{2}\hbar\omega(j)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(j)}} \right]$$

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \sum_j \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \right) + U(\rho)$$

$$= k_B T \int_0^\infty \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) D(\omega) d\omega + U(\rho),$$

$$\int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3N.$$

Poprzednim razem wyprowadziliśmy

Pojedynczy, jednowymiarowy oscylator

Uwaga: j oznacza tu jedynie j -ty oscylator, stany wyróżniane są liczbą kwantową n ...

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

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

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

Model Einsteina ciepła właściwego kryształu

(1907)

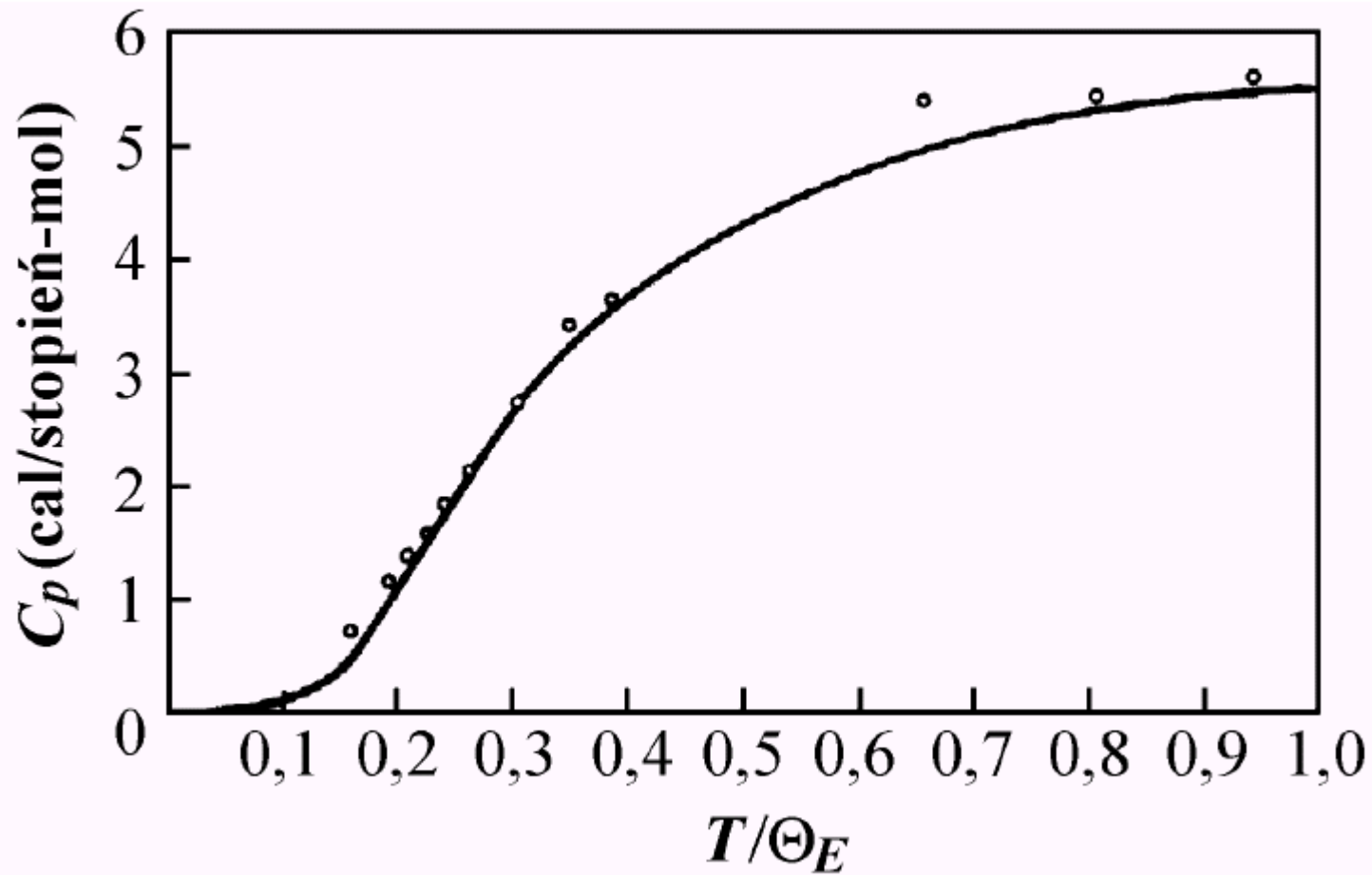
$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \int_0^\infty \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) D(\omega) d\omega + U(\rho),$$

$$\int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3N.$$

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E).$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1)^2} = 3N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E / T}}{(e^{\Theta_E / T} - 1)^2}$$

$$\rightarrow 3N k_B \begin{cases} T; & T \rightarrow \infty \\ \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E / T}; & T \rightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{prawo Dulonga-Petita})$$



Porównanie molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu dla diamentu z przewidywaniami teorii Einsteina dla $\Theta_E = 1320^\circ K$ (C.Kittel, *Fizyka Ciała Stałego* oraz A. Einstein *Ann. Physik*,**22**, 180, 1907).

Model Deby'a ciepła właściwego kryształu niemetalicznego

Patrz np. K. Zalewski:

„Wykłady z termodynamiki”

- Drgania kryształu – fale stojące generowane w ośrodku ciągłym

$$\phi(x, t) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right) = A \sin(kx - \omega t); \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad \omega = \frac{2\pi}{\lambda}v = vk.$$

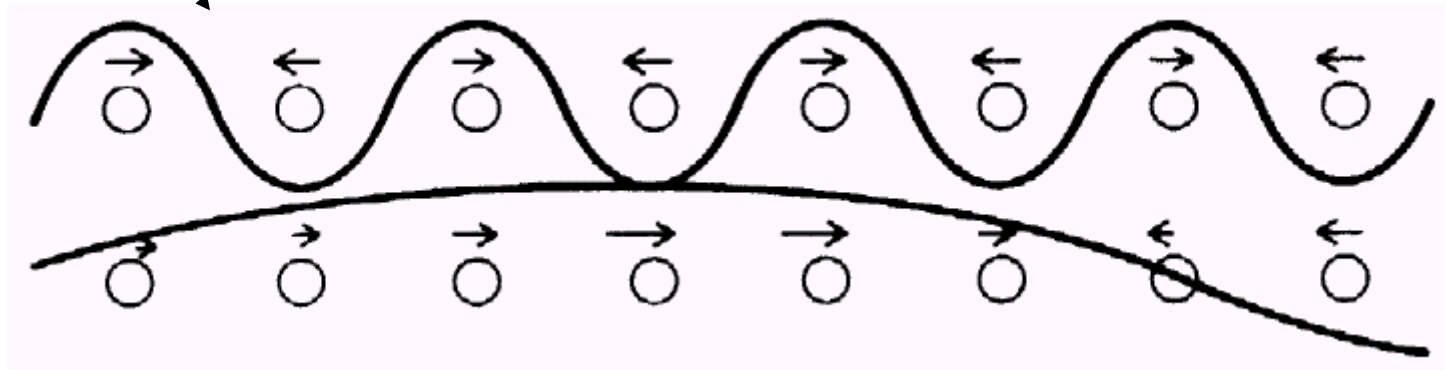
$$\phi_{\text{fala stojąca}} = A[\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)] = 2A \sin(kx) \cos(\omega t).$$

$$k = n\pi/L, \text{ gdzie } n > 0.$$

$$\text{relacje dyspersji: } \begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_L : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

$$\text{relacje dyspersji: } \begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_L : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

-najkrótsze długości (największe k) są rzędu $2 \times$ stała sieci



$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

Taka klasyczna fala stojąca (drganie normalne) to na poziomie mechaniki kwantowej oscylator albo (lepiej) rój fononów

Znajdziemy obecnie gęstość stanów w modelu Deby'a.

$$\text{relacje dyspersji: } \begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_l : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

$$D_l(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega, \quad \text{gdzie} \quad \omega = v_l k \Rightarrow k = \omega/v_l, \quad \frac{dk}{d\omega} = 1/v_l.$$

$$D_l(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_l^2} \cdot \frac{1}{v_l} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_l^3} \omega^2 d\omega.$$

$$D_t(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_t^3} \omega^2 d\omega,$$

$$D(\omega)d\omega = [D_l(\omega) + 2D_t(\omega)] d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega.$$

Ale ponieważ modów drgających jest tylko $3N$, zatem musi istnieć maksymalna częstość ω_D , zwana częstością Deby'a, powyżej której $D(\omega) = 0$, tzn.

$$D(\omega)d\omega = [D_l(\omega) + 2D_t(\omega)] d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega.$$

$$D(\omega)d\omega = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D, \end{cases}$$

gdzie ω_D wyznaczamy z warunku

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = 3N \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{1}{3} \omega_D^3 = 3N.$$

$$D(\omega)d\omega = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D, \end{cases}$$

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

$$= \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \omega^2 d\omega.$$

Podstawienie $\xi = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ oraz $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$

$$C_V = 3Nk_B \underbrace{3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi}_{f(\Theta_D/T)},$$

$$C_V = 3Nk_B \underbrace{3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi}_{f(\Theta_D/T)},$$

•duże T

$$\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} = \xi^2 - \frac{\xi^4}{12} + \mathcal{O}(x^5)$$

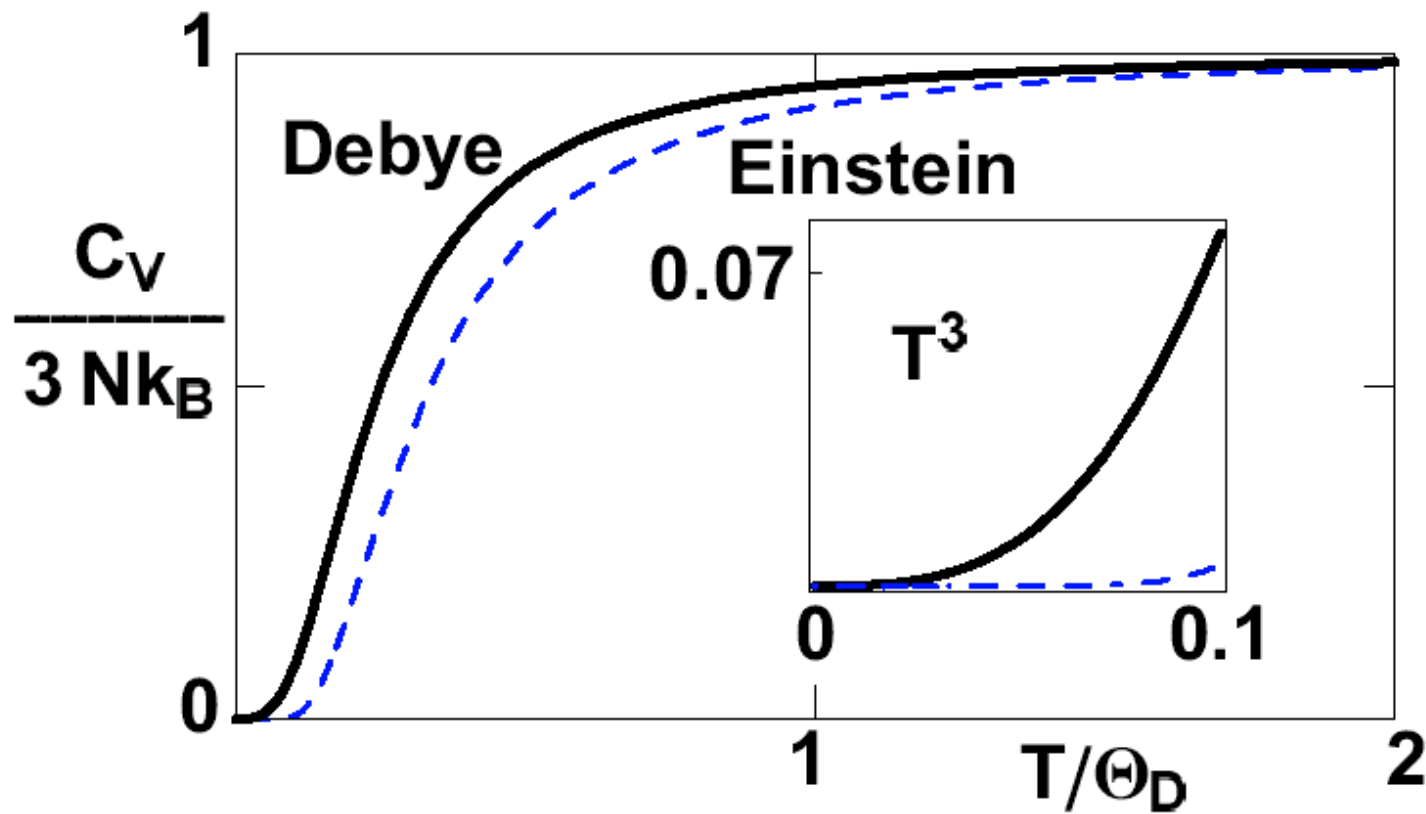
$$f(\Theta_D/T) = 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \mathcal{O} \left[\left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \right],$$

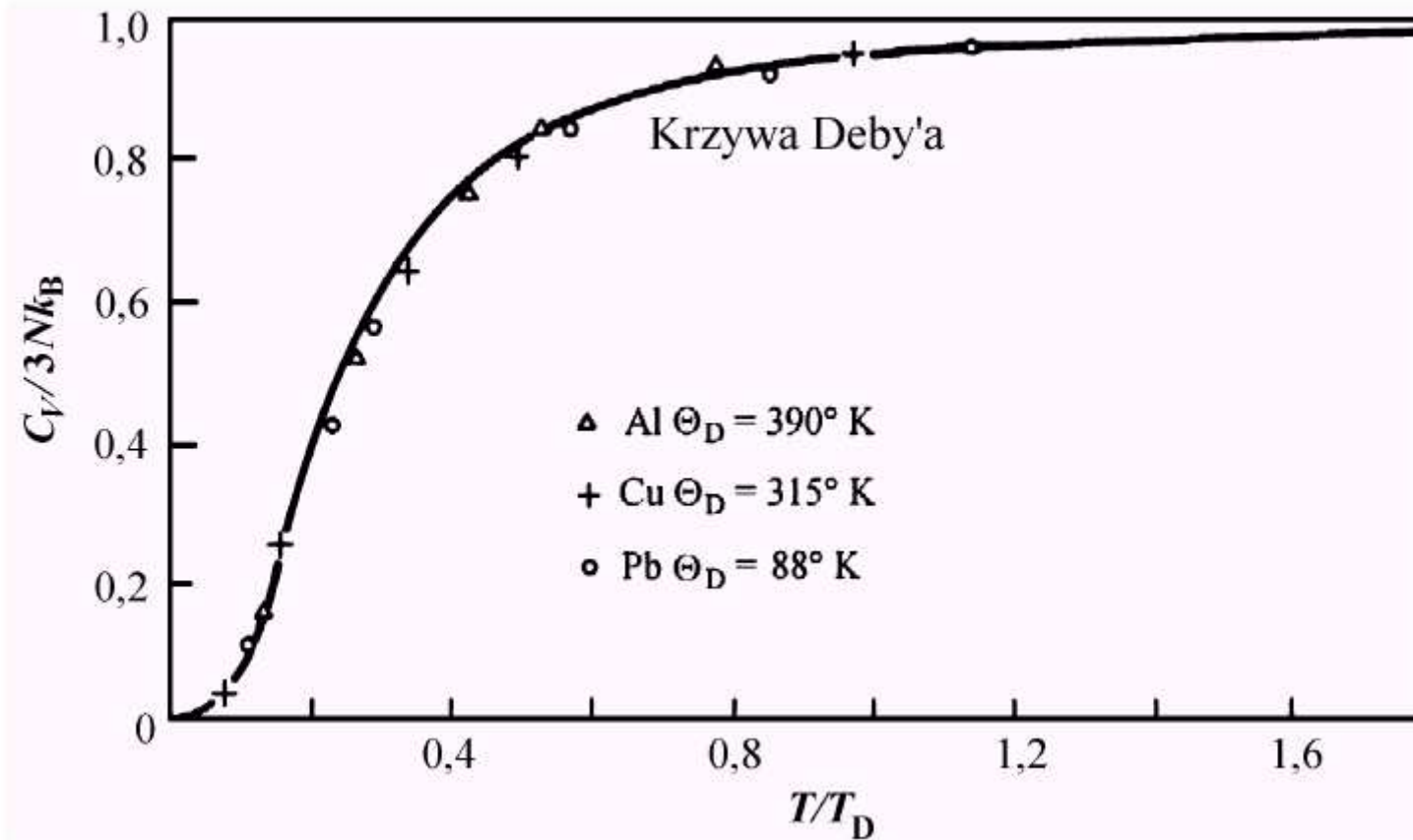
•małe T

$$\int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} = \frac{4}{15} \pi^4.$$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{4}{15} \pi^4 \right) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

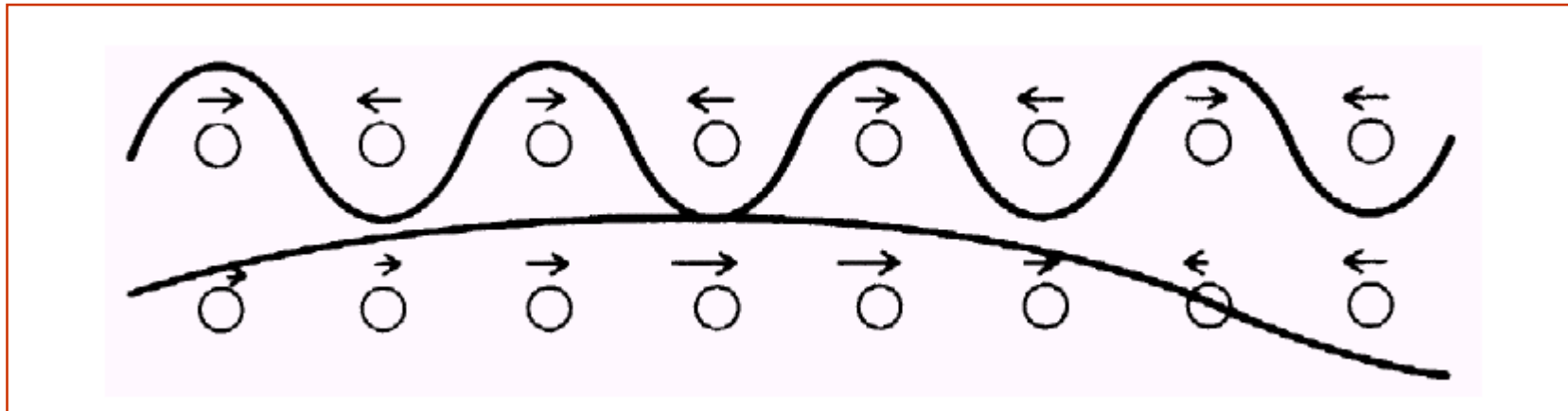
$$C_V = 3Nk_B \underbrace{3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi}_{f(\Theta_D/T)}$$





Porównanie ciepła właściwego wyliczonego w ramach modelu Deby'a z doświadczalnym wyznaczonym ciepłem właściwym kilku kryształów.

Dlaczego model tak dobrze pracuje?



relacje dyspersji:
$$\begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

W niskich temperaturach ważne są jedynie niskie częstotliwości, a więc małe k (wysokie częstotliwości odpowiadają wysokim energiom – a te nie są wzbudzane).

Dla małych k natomiast detale struktury sieciowej nie są istotne i stąd mamy uniwersalne zachowanie.

Bozony bezmasowe

☀ Promieniowanie elektromagnetyczne i prawo Stefana-Boltzmannna

- Wszystkie ciała, dla $T > 0$, emitują promieniowanie elektromagnetyczne skutkiem wzbudzeń termicznych ładunków w pobliżu powierzchni;
- Rozważmy wnękę w materiale podgrzanym do temperatury T :
- Atomy ścian wnęki bez przerwy emitują i absorbują promieniowanie; zakładamy równowagę pr. ze ściankami.
- materiał jest doskonale czarny, tzn. nie wypuszcza promieniowania na zewnątrz.
- W równowadze wnękę wypełnia promieniowanie, które jest gazem fotonów.

Ogólnie, z równań Maxwella, mamy

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = \mathbf{E}_0 e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{x} - \mathbf{c}t)} \quad \text{gdzie} \quad \mathbf{E}_0 \perp \mathbf{k},$$

z każdym modem \mathbf{k} związane są 2 mody poprzeczne.

relacje dyspersji

$$\omega = ck; \quad \text{gdzie } c \text{ jest prędkością światła.}$$

Fale stojące we wnętrzu otrzymamy analogicznie jak dla kryształu, biorąc liniowe kombinacje fal biegnących w przeciwnych kierunkach

$$\mathbf{E}_0 [e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} + e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}+\omega t)}] = 2\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \cos(\omega t).$$

poziomie kwantowomechanicznym (kwantowej teorii pola) takie fale elektromagnetyczne to w rzeczywistości Fotony – bezmasowe cząstki o spinie 1 (w jednostkach \hbar)

których energia i pęd zależą od wektora falowego jak $\epsilon_{\mathbf{k}} = cp(\mathbf{k}) = c\hbar k = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$.

$$E(\{n_{\tau,\sigma_{\mathbf{k}}}\}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \hbar ck, \quad n_{\tau,\sigma_{\tau}} = 0, 1, 2, \dots; \quad \sigma_{\tau} = \pm 1,$$

Gęstość stanów:

$$D(\omega) d\omega = 2 \times \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega,$$

Alternatywnie:

dla cząstek relatywistycznych:

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} = c |p|,$$

gdzie ostatnia część wzoru jest prawdziwa dla fotonów

$$E(\{n_{\tau, \sigma_{\tau}}\}) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma_{\mathbf{k}}} n_{\mathbf{k}, \sigma_{\mathbf{k}}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}, \sigma_{\mathbf{k}}} \hbar c k, \quad n_{\tau, \sigma_{\tau}} = 0, 1, 2, \dots; \quad \sigma_{\tau} = \pm 1,$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = cp(\mathbf{k}) = c\hbar k = \hbar \omega_{\mathbf{k}} \quad D(\omega) d\omega = 2 \times \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega,$$

Porównanie z modelem Debye'a

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar \omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

relacje dyspersji:
$$\begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_L : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

$$D(\omega) d\omega = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D, \end{cases}$$

Podczas gdy w modelu Deby' a najkrótsze długości fal (a więc największe częstotliwości) określone są przez odległości między atomami, dla promieniowania elektromagnetycznego nie ma takiego "atomowego" wymiaru, a więc całkowanie po częstotliwościach biegnie do nieskończonych częstotliwości.

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

Stąd, dla energii swobodnej otrzymamy wzór

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

Stąd energia swobodna gazu fotonów dana jest wzorem

$$F = k_B T \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) D(\omega) d\omega$$

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega,$$

$$= \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

$$\stackrel{\beta \hbar \omega = x}{=} \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \left(- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \int_0^{\infty} x^2 e^{-nx} dx \right)$$

$$F = -\frac{2V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}}_{\frac{\pi^4}{90} = \zeta(4)} = -\frac{V \pi^2 k_B^4 T^4}{45 c^3 \hbar^3},$$

Z energii swobodnej możemy otrzymać dowolną inną funkcję termodynamiczną.

$$U = F - TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = VaT^4,$$

gdzie

$$a = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} = 7.569 \times 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3} \text{ deg}^{-4}.$$

Fizyka statystyczna pozwala wyliczyć parametr a we wzorze Stefana-Boltzmannna !

Można też otrzymać znane formuły takie jak
prawo promieniowania Plancka, formułę Rayleigha-Jeansa, czy prawo Wiena.

W tym celu wprowadzamy pojęcie rozkładu energii po częstościach i długościach fal ...

$$\langle n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \rangle &= Z_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}}^{-1} \sum_{n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} e^{\beta \hbar n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \omega_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}}} - 1}. \end{aligned}$$

$$\langle n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}}} - 1}.$$

$$\langle N \rangle \equiv \bar{N} = N(T, V) \stackrel{df}{=} \sum_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \langle n_{\mathbf{k},\sigma_{\mathbf{k}}} \rangle$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} D(\omega) d\omega \stackrel{df}{=} \int_0^{\infty} N(\omega) d\omega$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = 0.244 \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 V,$$

liczba fotonów maleje z malejącą temperaturą i w $T = 0$ mamy $N(0, V) = 0$.

Zadanie: wyznaczyć fluktuację liczby cząstek wokół $\langle N \rangle$

$$\int_0^{\infty} N(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} D(\omega) d\omega \quad D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega,$$

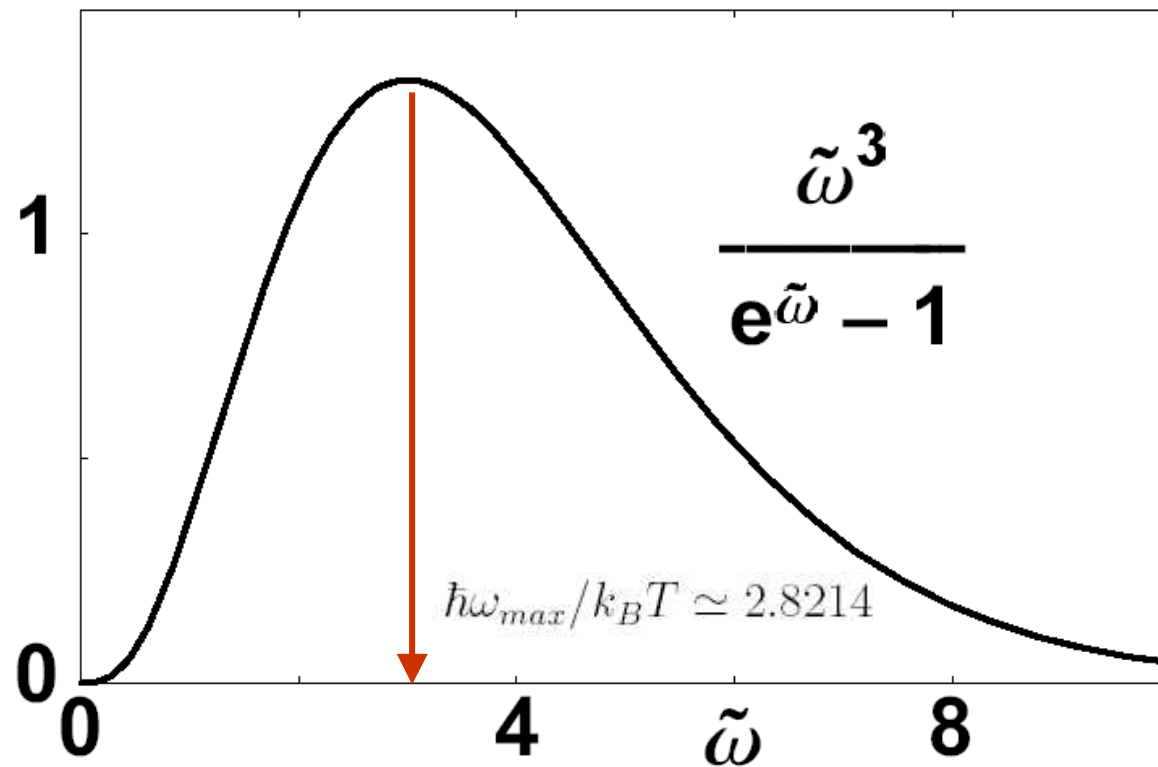
Stąd $U(T, V) = E(T, V)$ można zapisać jako

$$E(T, V) = \int_0^{\infty} d\omega \hbar \omega N(\omega) = \int_0^{\infty} d\omega E(\omega),$$

gdzie

$$E(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega.$$

$$E(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad \tilde{\omega} = \hbar \omega / k_B T$$



$$E(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega$$

- w granicy niskich częstotliwości ($\hbar \omega \ll k_B T$):

$$\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \simeq 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

co daje wzór Rayleigha-Jeansa na rozkład energii po częstotliwościach

$$E(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T.$$

Proszę zwrócić uwagę, że stała \hbar nie występuje we wzorze na $E(\omega)$!, zatem często przybliżenie to nazywa się przybliżeniem klasycznym.

$$E(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega$$

- W granicy wysokich częstości ($\hbar \omega \gg k_B T$) otrzymamy z kolei

$$\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \simeq \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right),$$

co daje prawo promieniowania Wiena

$$E(\omega) = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right).$$

Związek między ciśnieniem, objętością i energią:


$$U = F - TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = VaT^4,$$

gdzie

$$a = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} = 7.569 \times 10^{-15} \text{erg cm}^{-3} \text{deg}^{-4}.$$

• ciśnienie

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V_T} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{45(\hbar c)^3} \simeq 2.523 \times 10^{-15} T^4$$


$$pV = \frac{1}{3} U$$