2007–10–11

Ideal kvantgas

Tillståndssumman

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_{n_1=0}^{N} e^{-\beta\varepsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{N-n_1} e^{-\beta\varepsilon_1 n_2}$$

Begränsat partikelantal $\sum_r n_r = N$ gör det svårt att beräkna Z.

Lösning: använd istället för kanonisk fördelning *stor kanonisk fördelning*.

(Kanonisk fördelning: fixt N, varierande E. Stor kanonisk fördelning: E och N kan variera.)

System i jämfikt med värme- och partikelbad:

Figur 1.

$A + B$ slutet.

$E_A + E_B = E_0 =$ konstant.

$N_A + N_B = N_0 =$ konstant.

$E_A \ll E_B$, $N_A \ll N_B$

Tillstånd i A: $R = 0, 1, \ldots$ med partikelantal $N_R = N_A$ och energi $E_R = E_A$.

Sannolikhet p_R för tillstånd R?

$A + B$ slutet: följer mikrokanonisk fördelning, d.v.s. alla tillstånd är lika sannolika $= 1/\Omega_{\text{tot}}$ där Ω_{tot} är antalet tillstånd i $A + B$.

$$p_R = \sum_{\substack{\text{alla tillstånd}\\ \text{som innefattar } R}} \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}} = \frac{\Omega_B(E_0 - E_R, N_0 - N_R)}{\Omega_{\text{tot}}}$$

där $\Omega_B(E_B, N_B)$ är antal tillstånd i B med energi E_B och partikelantal N_B.

I termer av entropin $S_B = k \ln \Omega_B$

$$p_R = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}} \cdot e^{S_B(E_0 - E_R, N_0 - N_R)/k}$$

Taylorutveckla

$$S_B(E_0 - E_R, N_0 - N_R) = S_B(E_0, N_0) - E_R \frac{\partial S_B}{\partial E}\bigg|_{E_0, N_0} - N_R \frac{\partial S_B}{\partial N}\bigg|_{E_0, N_0}$$

$$\frac{\partial S_B}{\partial E} = \frac{1}{T} = \text{temperatur för värmebadet}$$

$$\frac{\partial S_B}{\partial N} = \frac{-\mu}{T}, \quad \text{där } \mu \text{ är kemisk potential}$$

Kemisk potential

Figur 2.

$N_1 + N_2 = \text{konstant}, \mathrm{d}N_1 = -\,\mathrm{d}N_2$:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)\mathrm{d}N_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\mathrm{d}N_2 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\right]\mathrm{d}N_1 = \frac{1}{T}(-\,\mu_1 + \mu_2)\mathrm{d}N_1$$

Entropin ökar: $\mathrm{d}S \geqslant 0$: $\mu_2 > \mu_1 \Rightarrow \mathrm{d}N_1 > 0$. Partiklar går från system med högre μ till system med lägre μ.

$$p_R = \left(\frac{\mathrm{e}^{S_B(E_0, N_0)/k}}{\Omega_{\text{toto}}}\right) \cdot \mathrm{e}^{-\beta(E_R - \mu N_R)}$$

Stor kanonisk fördelning (Gibbs fördelning):

$$p_R = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(-\,\beta(E_R - \mu\, N_R))$$

med stora tillståndssumman $\mathcal{Z}$:

$$\mathcal{Z} = \sum_R \exp(-\,\beta(E_R - \mu N_R))$$

Termodynamik

$$S = -\,k \sum_R p_R \ln p_R = [\ln p_R = -\,\beta\, E_R + \beta\, \mu\, N_R - \ln \mathcal{Z}] =$$

$$= k\,\beta \underbrace{\sum_R p_R\, E_R}_{=E} - k\,\beta \mu \underbrace{\sum_R p_R\, N_R}_{=\bar{N}=N} + k \ln \mathcal{Z} \underbrace{\sum_R p_R}_{=1} = \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + k \ln \mathcal{Z}$$

($\bar{N} = N$: små fluktuationer)

definiera stora potentialen

$$\Omega \equiv -\,k T \ln \mathcal{Z} = E - T S - \mu\, N$$

Termodynamiska identiteten för varierande partikelantal: tag $S = S(E, V, N)$

$$\mathrm{d}S = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)}_{=1/T} \mathrm{d}E + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)}_{=P/T} \mathrm{d}V + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)}_{=-\mu/T} \mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}E = T\, \mathrm{d}S - P\, \mathrm{d}V + \mu\, \mathrm{d}N$$

Gibbs fria energi:

$$G = E + PV - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}E + P\, \mathrm{d}V + V\, \mathrm{d}P - T\, \mathrm{d}S - S\, \mathrm{d}T = [\mathrm{d}E = T\, \mathrm{d}S - P\, \mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N] =$$

$$= -\,S\, \mathrm{d}T + V \mathrm{d}P + \mu\, \mathrm{d}N$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

naturliga variabler T, P och N, dvs $G = G(T, P, N)$.

N är enda extensiva storheten i G

$$\Rightarrow G = N \cdot g$$

där g är fria energin per partikel.

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \frac{G}{N}$$

$$G = \mu N$$

$$\Omega = E - TS - \mu N = [\mu N = E - TS + PV] = - PV$$

$$\Omega = - PV$$

Stora tillståndssumman

$$\mathcal{Z} = \sum_R \exp(- \beta(E_R - \mu N_R))$$

Varje tillstånd R ges av antal partiklar i varje kvanttillstånd n_1^R, n_2^R, ... med energier $\varepsilon_1 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant \varepsilon_3 \leqslant \ldots$ så att

$$E_R = \sum_r \varepsilon_r n_r^R \quad \text{och} \quad N_R = \sum_r n_r^R .$$

Alla tillstånd R genereras genom att summera över alla tal n_r. Vi kan skriva

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \ldots \exp(- \beta[\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \cdots - \mu n_1 - \mu n_2 - \cdots])$$

för bosoner $n_r = 0, 1, 2, \ldots, \infty$; ferimioner: $n_r \in \{0, 1\}$.

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1} \exp(- \beta(\varepsilon_1 - \mu) n_1) \sum_{n_2} \exp(- \beta(\varepsilon_2 - \mu) n_2) \sum_{n_3} \ldots$$

$$= \prod_r \underbrace{\sum_{n_r} \exp(- \beta(\varepsilon_r - n_r) n_r)}_{= \mathcal{Z}_r} = \prod_r \mathcal{Z}_r$$

Sannolikhet för ett tillstånd R: n_1, n_2, n_3

$$p_R = p(n_1, n_2, \ldots) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(- \beta(E_r - \mu N_R)) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(- \beta(\varepsilon_1 - \mu) n_1) \cdot \exp(- \beta(\varepsilon_2 - \mu) n_2) \cdots =$$

$$= \left[Z = \prod_r Z_r \right] = \prod_r \frac{\exp(- \beta(\varepsilon_r - \mu) n_r)}{\mathcal{Z}_r}$$

Sannolikheten faktorerar.

$$p(n_s) = \frac{\exp(- \beta(\varepsilon_s - \mu) n_s)}{\mathcal{Z}_s}$$

är sannolikheten att ha n_s partiklar i tillstånd s.

Väntevärdet av antal partiklar i tillstånd s:

$$\bar{n}_s = \sum_{n_s} n_s p(n_s) = \frac{1}{\mathcal{Z}_s} \sum_{n_s} n_s \exp(-\beta(\varepsilon_s - \mu) n_s) =$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}_s} \sum_{n_s} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \exp(-\beta(\varepsilon_s - \mu) n_s) \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_s}{\partial \mu}$$

Bosoner:

$$\mathcal{Z}_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} \exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu) n_r) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu)))^n$$

För konvergens krävs $\varepsilon_r - \mu > 0$ d.vs. $\mu < \varepsilon_r$.

$$\mathcal{Z}_r = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}}$$

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_r}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - \exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu))) = \frac{\exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu))}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu))}$$

Bose-Einstein-fördelningen:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_r - \mu)) - 1}$$

Fermioner:

$$\mathcal{Z}_r = \sum_{n=0}^{1} \exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu) n) = 1 + \exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu))$$

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_r}{\partial \mu} = \frac{\exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu))}{1 + \exp(-\beta(\varepsilon_r - \mu))}$$

Fermi-Dirac-fördelningen:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_r - \mu)) + 1}$$