# Praca Domowa Termodynamika i Fizyka Statystyczna R 2021/2022

Kacper Cybiński

7 kwietnia 2022

## 1 Zadanie 1

Studnia kwantowa. Rozważ pojedynczą cząstkę w nieskończonej studni kwantowej o szerokości $L$. Znajdź sumę statystyczną ($Z$) takiego układu. Pokaż, że w granicy niskich temperatur, $kT \ll \frac{\hbar^2}{2mL^2}$ dostajemy

$$\log Z = \log x + x^3 + \dots$$

gdzie $x = e^{-\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2kT}}$. Znajdź średnią energię ($U$) układu w tym przybliżeniu oraz jego ciepło właściwe przy stałej długości, $C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L$ Jak zachowuje się $C_L$ w granicy $T \to 0$ ? Znajdź następnie równanie stanu układu wiążaące $p, L$ i $T$, pamiętając o tym, że $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T$. Wreszcie wyraź $p$ poprzez $U$ i $L$.
Następnie rozważ granicę wysokich temperatur, $kT \gg \frac{\hbar^2}{2mL^2}$. Uzasadnij, że wtedy sumę statystyczną można zastąpić całką

$$Z = \int_0^\infty e^{-\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2kT}} dn$$

oraz znajdź $U, C_L$ oraz równanie stanu w tej granicy.

## 2 Rozwiązanie

Rozważmy pojedynczą cząstkę w studni kwantowej o szerokości L. Stany stacjonarne cząstki w takim układzie w reprezentacji położeniowej dane są wzorem:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(k_\mathrm{n} x\right)$$

Jako że funkcja falowa musi znikać na brzegach studni to $k_n$ jest postaci $k_n = \frac{n\pi}{L}$.$Z$ drugiej strony z równania Schroedingera bez czasu dostajemy, że $k_n = \sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}}$. Stąd energie stanów stacjonarnych są postaci:

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2$$

gdzie $n$ wszędzie jest indeksem n-tego stanu stacjonarnego. Stąd suma statystyczna $Z$ jest postaci:

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2\right)$$

gdzie $\beta = \frac{1}{kT}$. Wartość tego szeregu wyrazić można przy pomocy funkcji theta Jacobiego, jednak do dalszej części zadania lepiej jest zostawić ją w takiej formie.
Jeśli przyjmiemy, że $kT \ll \frac{\hbar^2}{2mL^2}$ to łatwo zauważyć, że kolejne eksponensy bardzo szybko zblizają się do 0 (poniewaz samo $\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$ jest bardzo duze, a dodatkowo przemnażamy je przez $n^2$, które tym

bardziej go powiększa nawet dla małych n). Zapiszmy wiecc $Z$ w trochę innej formie wyciągając poza sumę dwa pierwsze wyrazy:

$$Z = \exp\left(-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right) + \exp\left(-4\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right) + \sum_{n=3}^{\infty}\exp\left(-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2\right)$$

Wprowadźmy oznaczenie:

$$x = \exp\left(-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$$

Wówczas:

$$Z = x + x^4 + O\left(x^9\right)$$

Działając na to wyrażenie obustronnie logarytmem dostaniemy:

$$\log Z = \log\left(x + x^4 + O\left(x^9\right)\right) = \log\left(x\left(1 + x^3 + O\left(x^8\right)\right)\right) = \log x + \log\left(1 + x^3 + O\left(x^8\right)\right)$$

Jako że $x$ jest małe, to możemy drugi logarytm rozwinąć wokół 0 :

$$\log\left(1 + x^3 + O\left(x^8\right)\right) = x^3 + O\left(x^8\right) + \frac{1}{2}\left(x^3 + O\left(x^8\right)\right)^2 = x^3 + \dots$$

Podstawiając to do równania na $\log Z$ dostajemy wzór, którego oczekiwano w treści zadania:

$$\log Z = \log x + x^3 + \dots$$

Podstawiajacc za x eksponensa dostaniemy:

$$\log Z = -\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} + \exp\left(-3\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$$

Obliczmy teraz energię wewnętrzną układu. Wyraża się ona wzorem:

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

$$U = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} + 3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\exp\left(-3\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$$

Policzmy teraz ciepło właściwe dla tego układ przy stałej długości studni:

$$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_L$$

$$C_L = -\frac{1}{kT^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_L = \frac{1}{kT^2}\left(3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)^2\exp\left(-3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2kT}\right)$$

W granicy $T \to 0$ dostajemy, że $C_L \to 0$. Na koniec znajdźmy równanie stanu. Wiadomo, że ciśnienie wyraża się wzorem:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T$$

gdzie $F$ to energia swobodna dana wzorem $F = -kT\log Z$. Czyli ciśnienie wyraża się wzorem:

$$p = kT\left(\frac{\partial\left(-\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} + \exp\left(-3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2kT}\right)\right)}{\partial L}\right)_T$$

$$p = \frac{\hbar^2\pi^2}{mL^3} + \frac{3\hbar^2\pi^2}{mL^3}\exp\left(-3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2kT}\right)$$

Korzystając ze wzoru na energię wewnętrzną układu wzór na ciśnienie można wyrazić tylko poprzez U i L:

$$p = \frac{2}{L}\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} + \frac{3\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\exp\left(-3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2kT}\right)\right) = \frac{2U}{L}$$

Rozważmy teraz granicę wysokich temperatur $kT \gg \frac{\hbar^2}{2mL^2}$. Wprowadźmy ponownie oznaczenie $x = \exp\left(-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$. Rozważmy teraz ile wynosi w tej granicy różnica między kolejnymi wyrazami szeregu opisującego $Z$. Wybierzmy w tym celu dowolne $k$. Wówczas różnica między k-tym, a (k+1)-ym wyrazem szeregu wyraża się wzorem:

$$\Delta x = x^{k^2} - x^{(k+1)^2} = x^k\left(1 - x^{2k+1}\right)$$

Skoro $kT \gg \frac{\hbar^2}{2mL^2}$, to wykładnik eksponensa dąży do 0 , więc $x \to 1$. Skoro tak, to $\Delta x \to 0$. Zatem dla dowolnego naturalnego $k$ różnica między kolejnymi wyrazami jest bliska zeru, więc rozkład uciągla się i sumę można zastąpić całką. W granicy wysokich temperatur suma statystyczna jest więc dana wzorem:

$$Z = \int_0^\infty \exp\left(-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2\right) dn$$

$$Z = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2\beta}}$$

W tej granicy energia wewnętrzna U dana jest wzorem:

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = \frac{kT}{2}$$

Natomiast $C_L$ dane jest wzorem:

$$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L = \frac{k}{2}$$

Na koniec wyznaczmy równanie stanu poprzez wyznaczenie zależności na $p$. Ponownie jest ona dana wzorem:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T$$

Natomiast $F$ jest równe:

$$F = -kT\log\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2mL^2kT}{\hbar^2\pi^2}}\right)$$

A stąd $p$ jest równe:

$$p = \frac{kT}{L}$$

Wyrażając ciśnienie poprzez $U$ i $L$ dostaniemy:

$$p = \frac{2U}{L}$$