Statisztikus fizika

Temesvári

állapotjelzők S, V, E $\quad \Delta S = S_2 - S_1 \rightarrow \frac{dS}{dT}$ nagyon közeli áll.

jellemzik az adott állapotát a rendszernek

folyamatjelzők: $W, T \rightarrow$ nincs differenciál!

$\delta W, \delta Q \qquad \delta W \neq W_2 - W_1$

↑ kis mennyiség

állapotjelzők: • **extenzív** : rdsz E = rdsz alrendszerek E-jainak összege

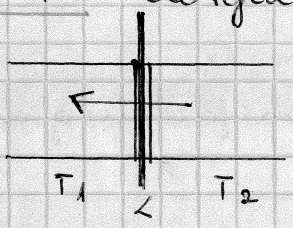
$- S, V$

• **intenzív**: egyensúlyi áll. azonos mennyiségek kiegyenlítődnek

$p; Q$

hő: Q - energia extraspeciális módja

Termikus energia csere

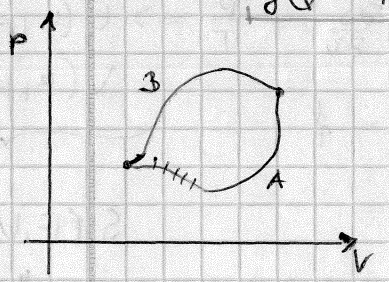


SPONTÁN folyamat, addig amíg a két hőmérsékut ki nem egyenlítődik

hőszigetelő: lefolyásolja a hőcsere sebességét, vagy megakadályozza azt

$\delta Q = T\, dS_i \rightarrow \boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$ ← folyamatra jellemző, ilyen a munkához is.

↑ áll. megváltozása

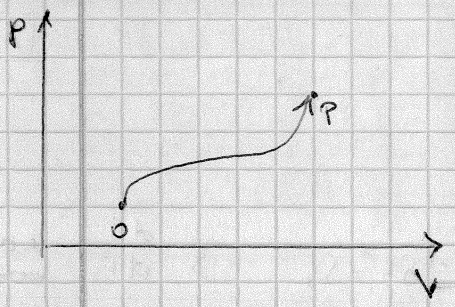


- állapotjelzők megváltozása csak a kezdő, és végpontoktól függ!

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$$

$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} =$ út függővé válik, ha konstans T-vel.

- ugyanúgy alapnak az $E_{pot} \rightarrow$ Enthalpia megfogalmazása



$$S =: \int_0^P \frac{\delta Q}{T}$$ Clausius-féle entrópiafogalom

Ha 0 pontot eltoljuk, konstanssal változik

$\Rightarrow$ a termodinamikai entrópia egy konstans erejéig (nem állandó) változó

↳ statisztikus fizikában ez más lesz.

Entrópia: felírnak más állapotjelzőkre

→ statisztikus szabadsági fok

mikor: u, p, V $\quad S(u, V, \beta)$

$S(E, T, \mu)$

$f = 3$

$S(p, T, u) \quad \mu(T, p)$

$S(E, V, u)$ Fundamentális

↑

extenzív mennyiségek szerint még a mólt

Fundamentális egyenlet:

$S(E, V, u)$ A termodinamikai információt tartalmaz

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,u} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,u} = \frac{p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$$

pl.: $V_{u,T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \Rightarrow E(u, p, T)$

$V(u, p, T)$

$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$

$S(E, V, u)$

$\Downarrow$

$S(T, p, u)$

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,u} = c_p(u, T, p)$$

Fundamentális egyenlet differenciális alakja

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)}_{\frac{1}{T}} dE + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)}_{\frac{p}{T}} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)}_{-\frac{\mu}{T}} du \qquad / \cdot T$$

Taylor sorfejtés: 3 változós: $f(x) = f(x_0) + f'|_{x_0}(x - x_0) + \dots$

$df = f' dx +$ ~~X~~ egyváltozós

$$dE = T dS - p dV + \mu du$$

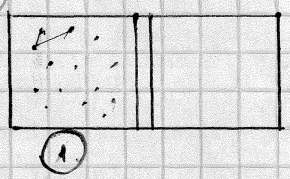
↑ hőátadás ↑ tágulási munka ↖ hozzáadjuk az anyagot

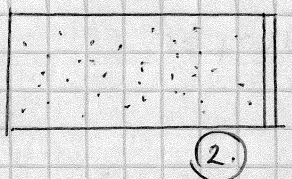
$S(E, V, u_1, u_2, \dots)$ Határozatlanul sok fokok száma = 2 + komponensek száma

V komponensnek saját kémiai pot.-ja van.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{dS_{\text{spontán}}}_{\parallel V \; 0}$$

pl.:





$0 < S(u, E_2, V_2) - S(u, E, V_2)$

$\Delta E = Q + W$ I főtétel

$\Delta U \quad 0 + 0$

Entrópia? S_{new} növekedett nagyobb V → nagyobb S

Spontán entrópia növekedés:

akkor ha a rendszer kívülről egyensúlyban és elindul az egyensúlyi állapot felé, irreverzibilis folyamatoknál

Entrópia nem megmaradó mennyiség

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{dS_{\text{spontán}}}_{\geq 0} + \underbrace{\frac{\delta W_{\text{irr}}}{T}}_{\geq 0} + \frac{\square}{T}$$

⇑ pl.: megázás mértéke

tágulási munka nem okoz S változást

IX/22.

$dE = TdS - pdV$ Fundamentális egyenlet differenciális alak

$dE = \delta Q + \delta W$ I. főtétel

" "

$TdS \quad -pdV$ nem mindig egyenlőek tagonként

De tiltott-tiltott a két egyenlet igaz mindig

IX. 22. II. Előadás

Mikroszkópikus állapotok

makroszkópikus áll

mikroszkópikus állapot jelölés: m (egy elemi jelent)

Makroszkópikus állapotok mikroszkópikus állapotokkal adhatóak meg.

Rögzített E, V megkötésnek jelent makroszkópikus szinten

Mikroszkópikus állapotokkal adjuk meg egy rendszer teljes állapotát, ami azután megadja a teljes makroállapot

Mikroállapotok kvantumos leírása:

- állapot: hullámfüggvény Ψ, Hilbert tér bizonyos vektora
- Ezt egy bázis, energiaoperátor sajátbázis állapotai

-> Hamilton operátor

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Sajátáll. meghatározott kvantumszámokkal egyértelműen rögzíthetők, kvantumszámok egyértelműen meghatározzák az energiát.

Makroszkópikus rendszerek a kvantumszámok óriási tartományában vannak.

Független kv. oszcillátor modellje.

Einstein - féle modell

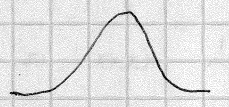
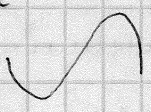
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i \qquad \hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{q}_i^2$$

- Egyrészecske operátorok összege adja meg a teljes Hamilton-operátort
- ω állandó adta a rendszerünk
  általában N db részecskéből álló rendszer lineáris függetlenségét

$$\Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N) \overset{\uparrow}{=} \Psi_{n_1}(x_1)\Psi_{n_2}(x_2)\cdot \dots \cdot \Psi_{n_N}(x_N)$$

függetlenség miatt

$$\hat{H}\Psi_n = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2\right)\Psi_n = \underbrace{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}_{E_n}\Psi_n$$

$n = 1$  $n_2 =$ 

$$\hat{H}\Psi = E_i \Psi(n_1, n_2, \dots n_N) \qquad (1, 0, 2\sqrt{}, \dots)$$

$\underline{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ teljes kvantum meghatározó

$\Psi_{\underline{n}}, E_{\underline{n}}$ $\qquad E_{\underline{n}} = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i} = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right) =$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega N + \hbar\omega \sum_{i=1}^{N} n_i$$

$\uparrow$ $\qquad\qquad$ $\uparrow$

E_0 - kvantumrendszer zérusponti energiája

- alapállapoti energia, 0 K - en

N : gerjeszthető

- minden kv. osz. egy lineáris gerjeszthető van tehát N is egy makroszkopikus rendszer száma.

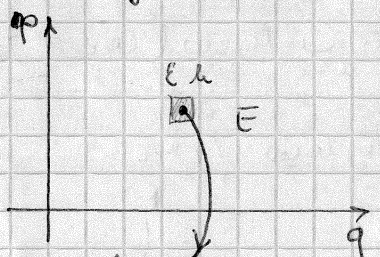
0 K - t nem lehet elérni, a rendszert nem lehet teljes egészében alapállapotba vinni, mindig lesznek gerjesztések

Multiplicitás: $\Omega(E)$

- adott energia degenerálтsága, degeneráltsága
- hány energiaállapot tartozik egy sajátértékhez.
- minden energiaszint elfajult, kivéve az alapállapot.
- Ha N, warmindamdat úgy valasszuk, adjuk meg, hogy ~~tat~~ ugyanazt az M-et kapjuk meg

Klasszikus rendszer esetén a mikroállapotok:

- állapotokat a hely és az impulzus koordinátáival lehet megadni.
  Egyértelmű a megadás ha a helyet és impulzust megadjuk -> mozgásegyenlet másodrendű differenciálegyenlet.
  -> Hamilton mechanika
  -> fázistér



q: ált. koordináta
p: q-hoz rendelt általánosított impulzus

$f = 1$ adott energiájú tartomány

- periódusos mozgás esetén zárt görbe.

Fázisalla: - egyetlen állapotnak felel
- diszkretizáljuk a folytonos teret

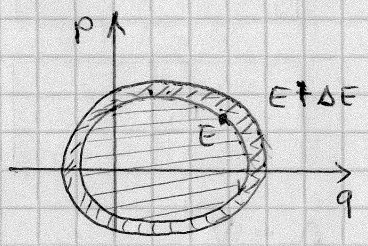
Fizikai ok: Heisenberg-féle határozatlansági reláció.

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx \hbar$$

Fázisalla támogatja: $\hbar$ Planck állandó

ha Planck állandót választunk, akkor arra kvantummechanika magas hőm. való határesetét.

Klasszikus fizikában fázistérfogat.



Multiplicitás:

$$\Gamma(\bar{E}) = \int\limits_{\mathcal{H}(q,p)<\bar{E}} dq\,dp$$

$f \neq 1 \qquad f \gg N$

Szabadsági fokok száma a rendszer száma: $2f$ a fázisállások.

Γ ekkora is nagyságrendű.

Ha az $\bar{E} = \mathcal{H}(q_1, \dots q_f, p_1, \dots p_f)$ (energia rögzített)

- hiperfelület definíció.

(pl.: 3D térben egy 2D felület)

$$\Gamma(\bar{E}) = \underbrace{\int \dots \int}_{2f} dq_1 \dots dq_f\, dp_1 \dots dp_f$$
$$\mathcal{H}(\dots) < \bar{E}$$

Statisztikus fizikában a multiplicitás annyira $\bar{E} - \bar{E}+\delta\bar{E}$ közötti térben a fázisállások száma

$$\Omega(\bar{E}, \delta\bar{E}) = \frac{\Gamma(\bar{E}+\delta\bar{E}) - \Gamma(\bar{E})}{h^f}$$

Ez veszi át a multiplicitás szerepét kvantumos esetben.

Boltzmann-féle entrópiadefiníció.

- valószínűségszámítást még nem részletezi be!

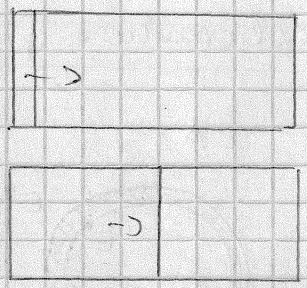
$$S(\bar{E}) =: \begin{cases} k_B \ln \Omega(\bar{E}) \\ k_B \ln \Omega(\bar{E}, \delta\bar{E}) \end{cases}$$

(hőtani egyensúlyra)

Ez azért jó definíció, mert a mérésekkel (amelyek az entrópiából származtathatóak) összhangban van.

Példa I

Gay-Lussac kísérlet:

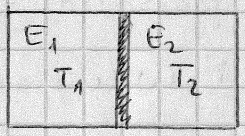


V növelve megnöveli a multiplicitást.

Energia pedig változatlan. $\Omega \sim V^N$

Példa II

Termikus energiacsere:

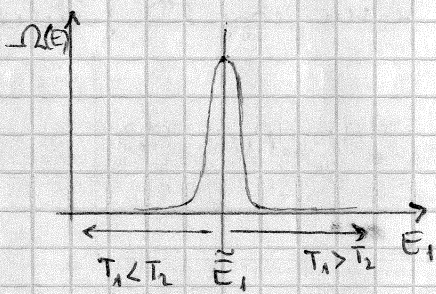


$T_1 < T_2$

Teljes rendszert kell nézni

$$\Omega(E_1) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2) \qquad E_0 = E_1 + E_2 = \text{áll.}$$

$$E_0 - E_1$$



egyváltozós függvény

$$0 < \frac{d}{dE_1} \ln(\Omega(E_1)) = \frac{d}{dE_1}\left(\ln\Omega_1 + \ln\Omega_2\right)$$

$$= \frac{d}{dE_1}\left(\ln\Omega_1 + \ln\Omega_2(E_0 - E_1)\right)$$

$$= \frac{d}{dE_1}\ln\Omega_1 - \frac{d\ln\Omega_2}{dE_2} > 0$$

$$\frac{dS_1}{dE_1} > \frac{dS_2}{dE_2}$$

$$\frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \underline{\underline{T_1 < T_2}}$$

folyamat $\tilde{E}_1$-ig nő.

Boltzmann-entrópia helyes.

Ezentúl a modellekkel való munka során a multiplicitást kell kiszámolni

$\Omega(E)$ ← energia rögzített

$H \to H = \frac{E - E_0}{\hbar\omega}$ ↓

$E_0 = N \cdot \frac{\hbar\omega}{2}$

$H + N = \frac{E - E_0}{\hbar\omega} + \frac{2E_0}{\hbar\omega} = \frac{E + E_0}{\hbar\omega}$

$\omega \to \overset{3}{\uparrow} n_1, \overset{4}{\uparrow} n_2, \overset{0}{\uparrow} n_3, n_N$

ooo|oooo|| golyók összes száma H → fix számot

választ száma: $N-1$

Valamelyik térrész hajlik a golyókat és pálcikákat tartalmazni:

$$\Omega = \frac{(H+N-1)!}{H!\,(N-1)!} \to S(E,N) = k_B \ln \Omega$$

golyók cseréje nem állít elő új mikroállapotot

termodinamikai határeset → N_A nagyságrendű atomból áll

H és N nagyon nagy szám.

termodinamikában az entrópia extenzív, extenzív változói vannak.

Matematikailag: $S(\lambda E, \lambda N) = \lambda S(E,N)$

→ elsőrendű homogén fv.

$\lambda = \frac{1}{N}$ → $S\left(\frac{E}{N}, 1\right) = \frac{1}{N} S(E,N)$

$S(E,N) = N \underbrace{S\left(\frac{E}{N}, 1\right)}_{s\left(\frac{E}{N}\right)}$ fajlagos entrópia

$N \to \infty$ termodinamikai határesetben érdekes

$$\Omega = \frac{(N+N)!}{H!\,N!} \qquad S = k \ln (H+N)! - \ln H! - \ln N!) =$$

Stirling-formula: $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$

$$= k\left[(H+N)\ln(H+N) - H \ln H - N \ln N\right]$$

Entrópia mint energia függvénye:

$$S = \frac{k}{\hbar\omega}\left[(E+E_0)\ln\frac{E+E_0}{\hbar\omega} - (E-E_0)\ln\frac{E-E_0}{\hbar\omega} - N\hbar\omega\ln N\right] =$$

$$= \frac{k}{\hbar\omega}\left[(E+E_0)\ln\frac{E+E_0}{\hbar\omega} - (E-E_0)\ln\frac{E-E_0}{\hbar\omega} - (E+E_0) - (E-E_0)\right] =$$

$$= \frac{k}{\hbar\omega}\left[(E+E_0)\ln\frac{E+E_0}{N\hbar\omega} - (E-E_0)\ln\frac{E-E_0}{N\hbar\omega}\right] =$$

fundamentális egyenlet → $$= \frac{k}{\hbar\omega}\left[(E+E_0)\ln\frac{E+E_0}{2E_0} - (E-E_0)\ln\frac{E-E_0}{2E_0}\right] = N\cdot s\left(\frac{E}{N}\right)$$

S mint makroszkópikus állapotjelző függvénye.

Szemléltetni fogjuk a hőtapadás hőmérsékletfüggését

Feltevésekkel: (megegyezés)

E fölött mikroszkópikus

E $\quad \hbar\omega = \delta E$ különbséggel jönnek

energiaszintek

Entrópiát $S = k\ln\Omega(E+\delta E)$ - nek választom

$$S = k\ln\Omega(E+\delta E) = S(E+\delta E) = N\cdot s\left(\frac{E+\delta E}{N}\right) =$$

$$= N s\left(\frac{E}{N}\right) + \underbrace{N\cdot s'\left(\frac{E}{N}\right)\cdot\frac{\delta E}{N}}_{\text{mikroszkópikus érték, elhanyagolni } N\to\infty\text{-re}} + \dots$$

$N\to\infty$ - re

$$\Omega(E+\delta E) = \Omega(E)$$

$\Omega(E;\delta E)$ — $E+\delta E$ és E közötti

ℓ db $\qquad E$ ℓ db energiaszint,

ℓ nem nagy.

$$S = k\ln\underbrace{\Omega(E,\delta E)}_{\ell\cdot\Omega E} = k\ln\Omega(E) + k\ln\ell \simeq k\ln\Omega(E)$$

Hőkapacitás a fundamentális egyenletből

Határozzuk a hőmérsékletet:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \frac{k}{\hbar\omega}\left[\ln\frac{E-E_0}{2E_0} - \ln\frac{E-E_0}{2E_0}\right] = \frac{k}{\hbar\omega}\ln\frac{E+E_0}{E-E_0}$$

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} = \frac{E+E_0}{E-E_0} = 1 + \frac{2E_0}{E-E_0} \longrightarrow \frac{E-E_0}{2E_0} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

$$\Longrightarrow \boxed{E = E_0 + \frac{2E_0}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = E_0 + \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}}$$

$\Longrightarrow$ belső energia → energia hőmérséklet függése

$$E(N,T) = N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\right] = N\cdot e(T)$$

E és N extenzív állapotjelző, T intenzív.

→ a függvény így csak így nézhet

$\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ $\quad T \text{ kis}$ karakterisztikus hőmérséklet. ω-tól függ

$E = NkT$ = magas hőmérsékleten ekvipartíció

$$= N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{kT} + \dots}}_{\gg kT}\right] \approx NkT$$

Hőkapacitást hogyan mérni. → konstans E hőközlés

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad \delta Q = C\cdot\Delta T \quad \text{ha } V = \text{áll} \quad \delta Q = dE = C\,dT$$

$$C = N\hbar\omega \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) = Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$$

- nagyságrendre jó
- fémekre nem, ionkristályokra rögzített oszcillációt
  ↳ akkor elektron rész is van egy járulékos hőkapacitás

Hőkapacitás

Einstein hőmérséklet: $T_E = \frac{\hbar\omega}{k}$ Univerzális törvény: Dulong-Petit szabály

$$C = \begin{cases} T \gg T_E: & N k \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 1 + \dots}{\dots \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 + \dots} = N k \xrightarrow{N = N_A} C_m = R \\ & \text{De ez így nem helyes!} \end{cases}$$

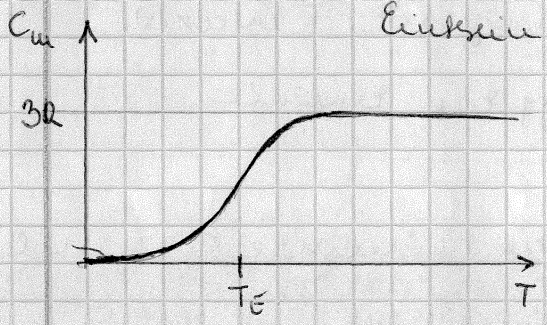
Dulong-Petit szabály: $C_m = 3R$ ↑ előző 1dim oszcillátorokat tekintettük, de 3dim oszcillátorok kellenek

Javítva: $\Leftarrow$

$$3Nk \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 1 + \dots}{\dots \frac{\hbar\omega}{kT}^2} = 3Nk$$

$$T \ll T_E \quad 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \to c_m = 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$$

- ez már nem univerzális, függ az Einstein hőmérséklettől, ami $\forall$ anyagra más.



D-P szabály:

Pl.: szob. hőm. tiszta T_E-ű anyagokat vizsgáltak, → rá illett fogni a klasszikus fizikát, elvi problémák törtek ki.

Alacsonyabb hőmérsékleten más értékeket kaptak. Később, amit nem ehhez értenek, mert az igazából kvantummechanikailag tárgyalható.

A mérést valójában nem exponenciálisan tartanak a 0-hoz, hanem hatványfv. szerűen.

Nagyon alacsony hőmérsékleten a _____-modell javítja ki → csakis oszcillátor rendszert tekint → ált. kond. → fgk. oszcillátorrendszer, → más frekvenciát, nem egy, eloszlás

$$S(\bar{E}) = N \cdot k \left[\frac{\bar{E}+\bar{E}_0}{N\hbar\omega} \ln \frac{\bar{E}+\bar{E}_0}{N\hbar\omega} - \frac{\bar{E}-\bar{E}_0}{N\hbar\omega} \ln \frac{\bar{E}-\bar{E}_0}{N\hbar\omega} \right]$$

$$\frac{\bar{E}-\bar{E}_0}{N\hbar\omega} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \qquad \frac{\bar{E}+\bar{E}_0}{N\hbar\omega} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$$

$$S(T) = Nk \cdot \left[\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \ln \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} - \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \ln \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \right] =$$

$$\frac{\hbar\omega}{kT} + \ln \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$$

$$= Nk \left[\ln \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} + \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \right] =$$

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}\left(\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}\right)}$$

$$= Nk \left[\ln \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} - \frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \right]$$

$$\boxed{S(T) = Nk \left[\ln \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} + \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \right] = NS(T)}$$

- monoton növekvő függvény

függvényvizsgálathoz megvizsgálni → esp. határeset

$$\ln \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{kT}} + \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{\frac{\hbar\omega}{kT}} = \ln \frac{T}{T_E} + 1 \qquad T \gg T_E$$

$$-\ln\left[1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right] \simeq e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} + \frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \simeq \frac{T_E}{T} e^{-\frac{T_E}{T}} \qquad T \ll T_E$$

$f(x) = \ln[1-x] \simeq 0 - x + \ldots$

$x \ll 1$

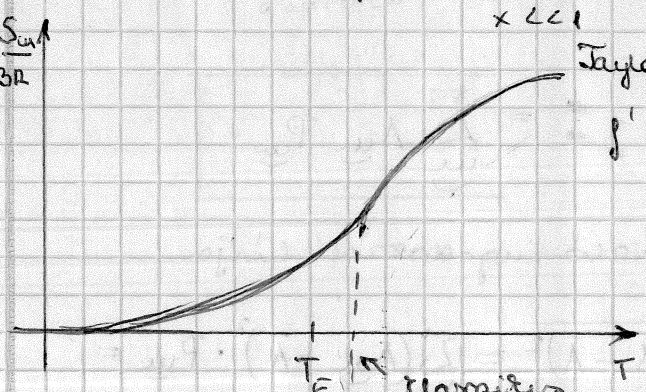
Taylor-sora fejtjük $f(x) = f(0) + f'(0) \ldots$

$f'(x) = \frac{-1}{1-x}$

moláris S

$\frac{S_{cl}}{3R}$

1D osc.



- entrópia minden pozitív

$S = k \ln \Omega$

↑ ebből csak + pont

Klasszikus tárgyalás nem adja vissza a T_E közeli és annál kisebb hőmérsékleti tartományokat → klasszikus tárgy.

Mikroállapotok: $P_m = \frac{N_m}{N_{összes}}$

→ mikroállapotok megfordulnak makroállapotokat

→ dinamikai egyenlet

$m_1 \to m_2 \to m_3$

makroszkópikus dinamika: a rsz. valódi mikr. dinamikáját állandósítjuk, annak megfelelően fejlődik

Monte-Carlo féle dinamika: sztochasztikus din.

- valószínűségi fogalmakat használ

Energia egy érték körül fluktuál

- termodinamikai energia csak az átlaga

$$\sum_m P_m = 1$$ → valós gyakoriságok

→ 1-re normált

A_m $\quad$ $\bar{A}$ átlag

$$\bar{A} = \frac{\sum_m N_m A_m}{N_{összes}} = \text{Számtani közép}$$

$$A_m^2 - 2A_m\bar{A} - \bar{A}^2 = \sum_m A_m P_m$$

Szórás: átlagtól való ingadozást írja

$$\sigma_A^2 = \overline{(A-\bar{A})^2} = \sum_m (A_m - \bar{A})^2 \cdot P_m =$$

$$= \bar{A}^2 - 2\bar{A}\cdot\bar{A} + \bar{A}^2 \cdot 1 = \bar{A^2} - \bar{A}^2$$

Relatív szórás:

$$\frac{\sigma_A}{\bar{A}} \ll\ll 1$$

↑ ebben van értelme a termodinamikának

mikroállapotok nem rögzítettek → kísérletileg semmit nem tudunk rájuk mondani

P_m → megvalósulásában mag szabadságunk van

Rögzítettségük: $\bar{E}, N, V$: zárt rendszer, mikrokanonikus rendszer (i)

T, N, V : hőtartállyal kapcsolatban álló rendszer → kanonikus rendszer (ii)

Mikrokanonikus zárt rendszer:

P_m = állandó =

- Skálázni nem kell
- nagyában véve nem igaz

- term. határesetben az eltérés nem számít.

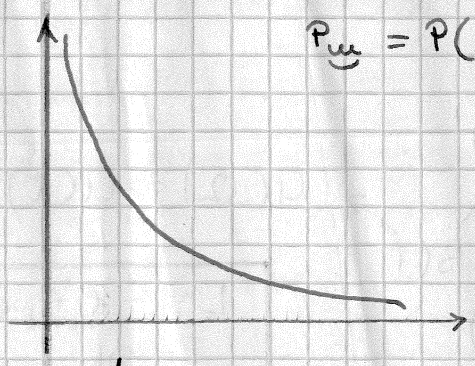
$$= \frac{1}{\Omega(\bar{E}, N, V \dots)}$$

(II alapaxiómája a statisztikus fizikában)

Kanonikus rendszer:

$$P_m = P(E_m) \sim e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

- csak az energiától függ a mikroállapotoktól.
- hőmérséklet mint paraméter van jelen

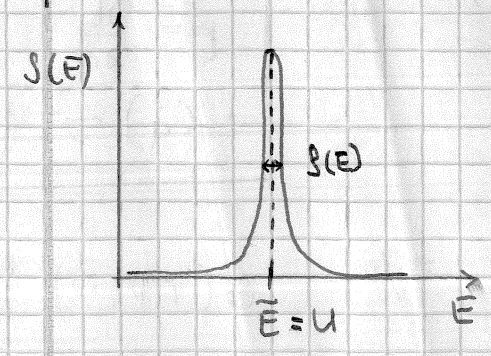


$\Omega(E)$ = egy adott energia rel. gyakorisága

$$\Omega(\bar{E}) = P(E_m)$$

$$\Omega(\bar{E}) = \Omega(\bar{E}) \cdot e^{-\frac{\bar{E}}{kT}}$$

↑ ↑ ↑
erősen nő és növ. nagy csökk.



- mint a Dirac-delta

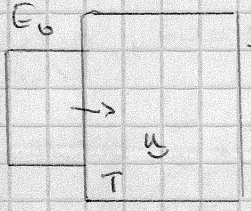
Százalék maximumnál rendelkezik

Normálni tell:

$$\sum_m P_m = 1 \rightarrow \boxed{P_m = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

$$\Rightarrow Z = \sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad \text{állapotösszeg}$$

X.13. IV. Előadás



$$E_0 = E_m + E_t' + E_{rm}$$

E_{rm} forgási energia

rövid maximális távolságú kölcsönhatás esetén elhagyjuk.

pl. ideális nemrészecskére nem valós

$$P_m \sim \Omega'(E_0 - E_m) \quad E_0 >> E_m \text{ (nagy tartály)}$$

$$\ln P_m = \text{const.} + \ln \Omega'(E_0 - E_m) = \text{const} + \ln \Omega'(E_0) - \frac{E_m}{E_0} + \dots$$

$$\ln P_m = \text{const} + \frac{E_m}{kT} \qquad \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$S(U,V,N) \rightarrow U(S,V,N)$

$F = U - TS \qquad F = U - TS(T)$

$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \qquad \frac{\partial U}{\partial S} = T \rightarrow S(T)$

$U(\Omega) \Rightarrow U(T)$

$U(S) \leftrightarrow F(T)$

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

$$= -pdV + \mu dN - SdT$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

$G(T,p,N)$ Szabadentalpia

$L = -K - pq$

$p = \frac{\partial L}{\partial q}$

$L(q) \leftrightarrow H(p)$

Helmholtz-egyenlet:

$$F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$

$$F =: -kT \ln Z \qquad Z(T, V, N)$$

$$U = \bar{E} = \sum_m E_m P_m = \sum_m E_m \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}}}{Z} = \sum_m E_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\frac{dT}{d\beta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + T(-k)\left(\ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z\right) = -kT \ln Z = F$$

A definíció teljesíti a Helmholtz-egyenletet

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\frac{U-F}{T} = \frac{1}{T}\left[\sum_m E_m P_m + kT \ln Z \sum_m P_m\right] =$$

$$= -k\left[\sum_m \frac{E_m}{kT} P_m - \ln Z \underbrace{\sum P_m}_{1}\right] =$$

$$= -k \sum_m P_m \underbrace{\left(-\frac{E_m}{kT} - \ln Z\right)}_{\ln P_m}$$

$$S = -k \sum_m P_m \ln P_m$$ Neumann-féle entrópia

Mikroszkópikus eloszlás:

$$P_m = \frac{1}{\Omega} \rightarrow S = -k \sum_m \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \sum_m 1 = k \ln \Omega$$

Ergodikusnak nevezünk egy rendszert, ha a "végtelen idő alatt" ugyanazt az eloszlást kapjuk P_m-re, függetlenül a kiindulási állapottól.

Az időbeli eloszlása a rendszernek ugyanaz, mint a pillanatnyi eloszlása a sokaságnak!

Entrópia:

$$S(T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk\left\{-\ln\left[2\operatorname{sh}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right] - T\,\frac{\operatorname{ch}\frac{\hbar\omega}{2kT}}{\operatorname{sh}\frac{\hbar\omega}{2kT}}\cdot\frac{\hbar\omega}{2kT^2}\right\}$$

$$= Nk\left\{-\ln\underbrace{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}\right)}_{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)} + \frac{\hbar\omega}{kT}\cdot\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} + e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}\right\} =$$

$$= Nk\left\{\ln\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} - \frac{\hbar\omega}{2kT} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2kT}\,\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} + e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}}_{\frac{\hbar\omega}{2kT}\,\frac{2e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}}\right\} =$$

$$= Nk\left\{\ln\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} - \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{1-e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}\right\}$$

Ugyan az, mint a mikrokanonikusnál.

Sehol nem használtuk ki a termodinamikai limeszt. Mikrokanonikusnál használtuk ki → Stirling-formula

Belső energia hőmérsékletfüggése:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\underbrace{Z^N}_{\text{zéta}} = -N\frac{\partial}{\partial\beta}S = N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(2\operatorname{sh}\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) =$$

$$= N\frac{\operatorname{ch}\frac{\beta\hbar\omega}{2}}{\operatorname{sh}\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\,\frac{\hbar\omega}{2} = \underbrace{N\frac{\hbar\omega}{2}}_{E_0}\cdot\frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} =$$

$$= E_0\left[1 + \frac{2e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}\right] = E_0\left[1 + \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right]$$

Ez is ugyanazt az eredményt adja

- kalóriásokban az eredményes ugyanazt,
  nem veszítjük el önt újra
- Dewidwa megrapper a nőkapacitást.

Klassikus Einstein-modell:

$f = N$

$\underline{u} \longleftrightarrow (q_1, q_2, \dots q_N, p_1, p_2, \dots p_N)$ fázisvalla u^3

klasszikus modell $\rightarrow E_{\underline{u}} \longleftrightarrow \mathcal{H}(q_1 \dots q_N, p_1, \dots p_N) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right)$

$$Z = \sum_{\underline{u}} e^{-\beta E_{\underline{u}}} \rightarrow \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_N \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \; e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right)} =$$

($2N$ integrál)

- itt megkapjuk id. gázoknál nem volt, térfogatra integráltuk.
- → nincs az energiára megkötés: teljes fázistér bejárhatóra.

Egyelőre határozatlan konstans → később lesz Planck állandó

$$= \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_N \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} p_N \; e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_1^2 \right)} \cdot e^{-\beta \left(\frac{p_2^2}{2m} \right)} \dots$$

felbontható szorzatra

$$= \zeta^N \qquad \zeta = \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \; e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right)}$$

Nyezeles integrálos

VI Előadás

X. 28.

$$Z = \zeta^N \qquad \zeta = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq \; e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right)} =$$

$$= \frac{1}{2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp \, e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right] \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq \, e^{-\beta m\omega^2 q^2} \right] =$$

$$= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \frac{1}{2m}}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta m}{2} \omega^2}} = \frac{1}{h} \frac{\pi \cdot 2}{\beta\omega} = \frac{kT}{h\omega} = \zeta$$

$$U = NkT = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z =$$

Ekvipartíció:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{p^2}{2m} &= \frac{1}{2} kT \\ \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 &= \frac{kT}{2} \end{aligned}\right\} kT$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta^N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (h\omega\beta)^{-1} = N \frac{\partial}{\partial \beta} (h\omega\beta) =$$

$$= \frac{N}{\beta} = NkT$$

Szabadenergia és entrópia

$$F(N,T) = -k_B T \ln Z = -\varepsilon T \ln \zeta^N = -\varepsilon T N \ln \zeta = -N\varepsilon T \cdot \ln \frac{\varepsilon T}{\hbar\omega}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = N\varepsilon \cdot \left[\ln \frac{\varepsilon T}{\hbar\omega} + 1\right]$$

$$\updownarrow$$

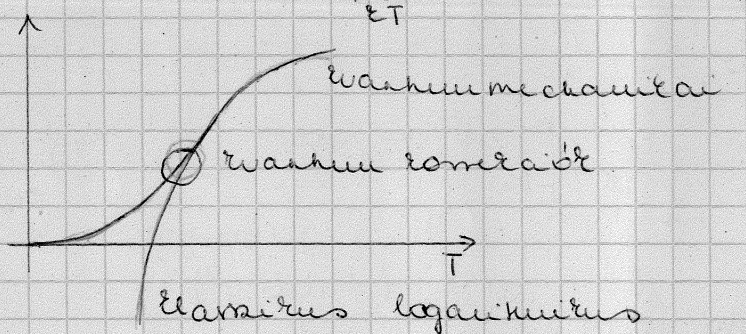
$$N\varepsilon \cdot \left[\ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\varepsilon T}}} + \frac{\frac{\hbar\omega}{\varepsilon T}}{e^{\frac{\hbar\omega}{\varepsilon T}} - 1}\right]$$

→ kvantumosan kapott eredmény

ha $T \gg T_E$

ha nagy, 0-körüli Taylor sorával közelítjük az exponenciálist.

$$\approx Nk \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{\varepsilon T}} + 1 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\hbar\omega}{\varepsilon T}\right)^2\right) \leftarrow \text{kvantumos eset}$$



magas hőmérsékleten a rá jellemző összefüggés

ellentmondást így választjuk meg, hogy magas hőmérsékleten összhangban a kvantumos megoldással

Clausius-féle és a Statisztikus fizikai (ha fázisszámával számolunk) ~~egy konstans erejéig~~ pontosan egyéig határozatlan marad.

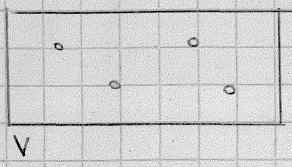
Csak a kvantummechanikai entrópia abszolút.
Kanonikus tétellel lehet az entrópiát abszolúttá.

Ideális gáz tanulmányozása

- molekulák közötti kölcsönhatást elhanyagoljuk.
- független molekulák
- sokkal bonyolultabb, mint az oszcillátor volt.
  - előző eredményeket tárgyaljuk

- pl.: fémek szabad elektronjai

Ideális gáz: molekulái ütközésektől eltekintünk



függetlenség miatt egyrészecske állapotösszeg

$$\zeta = \sum_{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon}$$

↑ egyrészecske

$$\varepsilon_\zeta = \frac{p_{TKP}^2}{2m_{ömr}} + \varepsilon_{forg} \Rightarrow$$ (minden gázrészecske (1 atom) mozgásállapotát

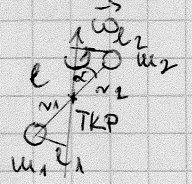
(tehetetlenségi)

– pl. részecske, ha a molekula alapállapotban van

Egyatomos: $\varepsilon_\zeta = \frac{p_{TKP}^2}{2m_{ömr}} + \varepsilon_{forg} + \varepsilon_{rezg.} + \varepsilon_{egyéb} + \dots$

$$\Rightarrow \zeta = \zeta_{TKP} \cdot \zeta_{egyéb}$$

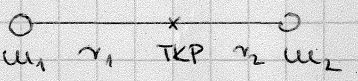
Kétatomos molekulák forgása, forgási energiája



$$\varepsilon_{forg} = \frac{1}{2}\left(m_1(l_1\omega)^2 + m_2(l_2\omega)^2\right) =$$

$l_1 = r_1 \sin\alpha$

$l_2 = r_2 \sin\alpha$



tengelyre merőleges forgástengely

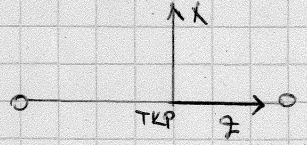
$$= \frac{1}{2}\sin^2\alpha\,\omega^2\underbrace{\left(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2\right)}_{\Theta} =$$

$$= \frac{1}{2}\Theta\omega^2\sin^2\alpha = \frac{1}{2\Theta}\left(\Theta\omega\sin\alpha\right)^2$$

↑ impulzusnyomaték nagyságának értéke

$L = \Theta\omega\sin\alpha$

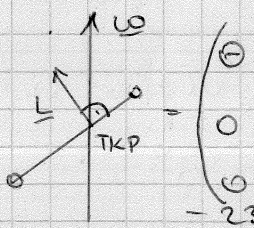
$\underline{\underline{\Theta}} \cdot \underline{\omega} = \underline{L} \rightarrow \underline{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega\sin\alpha \end{pmatrix}$



Tenzor: mátrix, diagonálmátrix, tömeggel transzformálás – tömegnyomaték mátrixa szimmetrikus

$$\underline{\underline{\Theta}} = \begin{pmatrix} \Theta_x & 0 & 0 \\ 0 & \Theta_y & 0 \\ 0 & 0 & \Theta_z \end{pmatrix} =$$

$$\underline{\underline{\Theta}}\,\underline{\omega} = \begin{pmatrix} \Theta\omega_x \\ \Theta\omega_y \\ 0 \end{pmatrix} = \underline{L}$$



$$= \begin{pmatrix} \Theta & 0 & 0 \\ 0 & \Theta & 0 \\ 0 & 0 & \Theta \end{pmatrix}$$

mivel a molekula tökéletesen szimmetrikus

$$L^2 = \Theta^2(\omega_x^2 + \omega_y^2) = \Theta^2 \omega^2 \cdot \sin^2\alpha$$

Ezzel kifejezhető, amit be tudtunk számolni.

$$\varepsilon_S = \frac{p_{TKP}^2}{2(m_1+m_2)} + \frac{1}{2\Theta} L^2$$ rezgések alkalmazásához.

$$\zeta = \zeta_{TKP}\,\zeta_{forg}$$

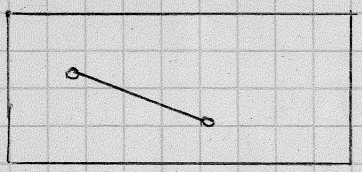
$$\zeta_{forg} = e^{-\beta f_{forg}(T)}$$

XI. 10

VII. előadás

Ideális gáz: a részecskék távolsága sokkal nagyobb a közöttük levő kölcsönhatás hatótávolságánál

- termikus egyensúly az ütközések során alakul ki.



$$\zeta = \zeta_{TKP} \cdot \zeta_f \zeta_r \dots$$

1 atom:

$$\zeta = \frac{1}{h^3}\int d^3p \int_1 d^3q\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3}\int d^3p\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3}\int$$

$dx\,dy\,dz$

$$= \frac{V}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x\, e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}\right]^3$$

Gauss-integrál:

$$= \frac{V}{h^3}\sqrt{2\pi m k T}^3 = \frac{V}{\lambda_T^3} = \zeta$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$ De Broglie hullámhossz kvantumos részecskék jellemzésére

Termodinamikából nagyon:

$$\begin{cases} pV = NkT & \text{id. gáz állapotegyenlete} \\ U = \frac{3}{2}NkT & \text{tömegpont mozgás sebességére} \end{cases}$$

$$\leftarrow\quad U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\zeta = N\frac{3}{2}\frac{1}{\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

($Z = \zeta^N$; $\zeta \sim \beta^{-\frac{3}{2}}$)

Nézzük az állapotegyenletet:

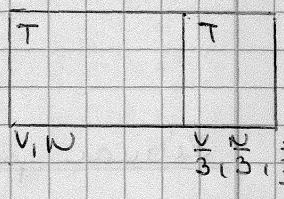
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \xi = -NkT \ln \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -NkT \frac{1}{V}$$

$$\boxed{p = \frac{NkT}{V}}$$

$$F(T,N,V) = -NkT\left(\ln \frac{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \ln V\right)$$



- nem lehet valóságos rendszereket alkalmazni, az extenzivitás, intenzivitás miatt.

- csak a hőmérséklet intenzív

- baj a térfogat logaritmusával van, ezért az entrópia, ha $\frac{V}{N}$ ezzel arányos, nem így változnak valami az extenzivitás miatt → nem hozza az extenzivitást

$$Z = \frac{1}{N!}\xi^N \rightarrow F = -kT\left[N \ln \xi - \ln N!\right] = -kT\left[N \ln \xi - N(\ln N - 1)\right]$$

$$= -NkT\left[\ln \xi + 1 - \ln N\right]$$ Stirling formula

Javítva:

$$F(T,N,V) = -NkT\left(\ln \frac{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \ln \frac{V}{N} + 1\right]$$ Gibbs

Fizikát ennél valahogy talán nehezebb: nem csak még klasszikus mechanika.

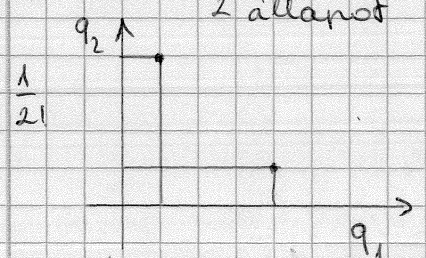
- hasítás: olyan mintha összeadnánk valahogy magam: többet számolnék

→ osc. ezért is a probléma nem jön ki ebből - megfeleltethetőek, ezt nem lehet valahogy korrigálva.

$$Z = \frac{1}{N!}\int \dots$$

Illusztráció:

2 részecske,



- de ha a két részecske ugyanabban az állapotban van: ennyi

magas hőmérsékleten is.

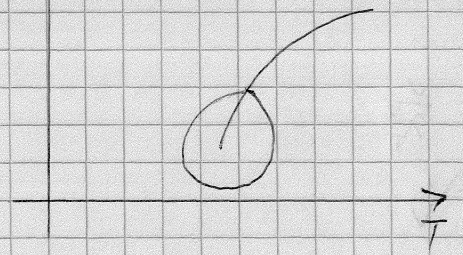
sok részecske ugyanabban az állapotban

← Bose típusú részecskéknél alacsony hőm.

- 25-ös impulzusra törvények

Entrópia

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\left(\ln \frac{(2\pi m \varepsilon T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \ln \frac{V}{N} + \underbrace{1}_{\frac{5}{2}}\right) + \frac{3}{2}$$



III főtétel nem mondja

- hogy valamennyi paraméter → 0

Kémiai potenciál

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

$$= -\varepsilon T\left[\ln \xi + 1 - \ln N\right] + N\varepsilon T =$$

$$= \varepsilon T\left[\ln N - \ln \xi\right] = \varepsilon T \cdot \ln \frac{N}{\xi} =$$

$$= \varepsilon T \ln\left[\frac{\frac{N}{V}}{\lambda_T^{-3}}\right]^{\frac{e}{\varepsilon T}} = \varepsilon T \ln p + T$$

$\xi \sim V$

$\xi = \frac{V}{\lambda_T^3} \cdot$

$$e^{\frac{\mu}{\varepsilon T}} = \frac{N}{S} = \frac{N}{V \cdot \lambda_T^{-3}} = \left(\frac{\lambda_T}{\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}}\right)^3 << 1$$

átlagos távolság

$$\lambda_T << \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

vagy magas hőm. vagy

nagyon ritka a gáz.

Ha nagyon közel kerülnek a hullámfüggvények

átfedünek → kvantummechanika.

Kétatomos molekulára

- lényeges járulék a forgásból lehet.

$$E_{forg} = \frac{1}{2\Theta} L^2 \rightarrow \frac{1}{2\Theta} \hbar^2 l(l+1) \quad \ldots \quad l = 0, 1 \ldots$$

degeneráció $g_l = 2l+1$ farna

$$\xi_{forg} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1)} = \qquad m = -l \ldots +l$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{T_f}{T} l(l+1)}$$

$$T_{forg} \equiv \frac{\hbar^2}{2k\Theta}$$

Határesetek $\frac{T_{forg}}{T} >> 1$: $\xi_f \cong 1 + 3 \cdot e^{-2\frac{T_f}{T}} + \ldots$

$\frac{T_{forg}}{T} << 1$ bevezetünk új változót: $x =: \sqrt{\frac{T_{forg}}{T}}\, l$

x kvázi "ugrás" mint l $\qquad \Delta x = \sqrt{\frac{T_{forg}}{T}} << 1$

$$\xi_f = \sum_{x=0}^{\infty} \underbrace{\left[2\sqrt{\frac{T}{T_{forg}}} \cdot x + 1\right]}_{2l+1} \cdot \underbrace{e^{-\frac{T_f}{T_{forg}}\sqrt{\frac{T_{forg}}{T_f}} x \left(\sqrt{\frac{T_{forg}}{T_{forg}}} + 1\right)}}_{e^{-x^2 - x\sqrt{\frac{T_f}{T}}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{T}{T_f}} \left\{ 2\sqrt{\frac{T}{T_f}} \cdot \sum_{x=0}^{\infty} \Delta x \cdot x e^{-x^2} + \sum_{x=0}^{\infty} \Delta x\, e^{-x^2} \right\} =$$

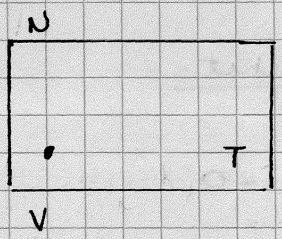
$$= \sqrt{\frac{T}{T_f}} \left\{ 2\sqrt{\frac{T}{T_f}} \int_0^{\infty} dx\, x e^{-x^2} + \int_0^{\infty} dx\, e^{-x^2} \right\}$$

$$\frac{1}{2}\int_0^{\infty} \underbrace{dx\, 2x e^{-x^2}}_{-(e^{-x^2})'} \qquad 1$$

$$\xi = \frac{T}{T_f}$$

XI.17. VIII. példa

Belső energia számolása



$$Z = \frac{1}{N!}\xi^N : \quad \xi = \xi_{TKP}\,\xi^*$$

$$\xi_{TKP} = \frac{V}{\lambda^3}\left(2\pi m k T\right)^{3/2}$$

$$\xi^*(T) \equiv e^{-\frac{1}{kT}f^*(T)} = e^{-\beta f^*(T)}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \underbrace{-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\xi_{TKP}}_{\frac{3}{2}NkT} + N\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta f^*) =$$

$$= \frac{3}{2}NkT + N\left(f^* + \beta\frac{\partial f^*}{\partial\beta}\right) = \frac{3}{2}NkT + N\left(f^* + \beta\frac{df^*}{dT}\cdot\underbrace{\frac{dT}{d\beta}}_{-kT^2}\right) =$$

$kT = \frac{1}{\beta} \rightarrow \frac{dT}{d\beta} = \frac{1}{k}\left(-\frac{1}{\beta^2}\right)$

$$= \frac{3}{2}NkT + N\left(f^* - T\cdot f^*(T)'\right) \rightarrow \text{hőtapasztás, belső energia}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2}Nk + N\left[\cancel{f^{*\prime}} - \cancel{f^{*\prime}} - T f^{*\prime\prime}\right] =$$

$$= Nk\cdot\frac{3}{2} - NT f^*(T)''$$

Ez egyatomos molekulákra lényegtelen, többatomos molekulákat használjuk

→ általános összefüggés.

1 atomos molekulára

$$f^* = f_{forg}(T) = -kT\ln\xi_{forg} \cong \begin{cases} -kT\ln\frac{T}{T_f} & : \ T >> T_f \\ -kT\ln\left[1 + 3e^{-\frac{T}{T_f}\cdot 2} + \ldots\right] \cong & \\ -kT\cdot 3e^{-2\frac{T}{T_f}} & : \ T << T_f \end{cases}$$

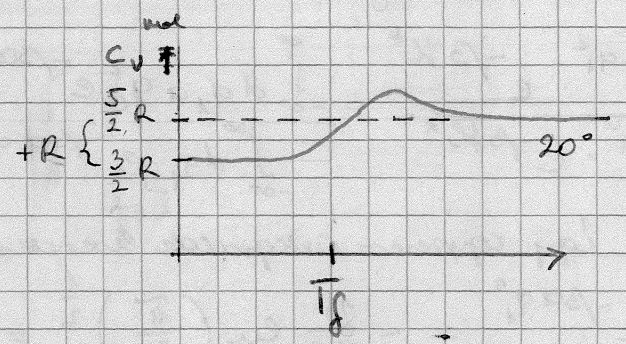
$$T_f = \frac{\hbar^2}{2\Theta k}$$

Kül. kétatomos gázokra:

Molekula:	H_2	D_2	HCl	N_2, O_2, NO	Cl_2
T_f (K)	85	43	15	$2 < T_f < 3$	0,33

fajhő:

$$c_V = \frac{3}{2} Nk + \begin{cases} Nk & : T \gg T_f \\ 12 Nk \left(\frac{T_f}{T}\right)^2 e^{-2\frac{T_f}{T}} & : T \ll T_f \end{cases}$$



$T \gg T_f$

kvantumrezgés szabadsági fokok a rácsenergiának köszönhető.

Szobahőmérsékleten alk. klasszikus közelítéssel.

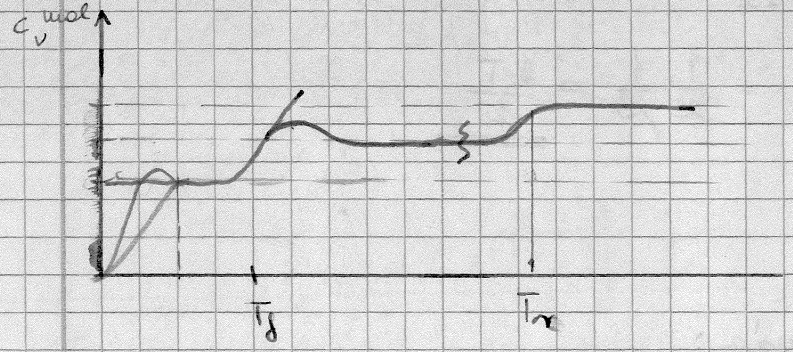
Kisebb hőmérsékleten a gáz „szilárdulódik"

-> egyatomos lesz.

- ezért a vízgőzt nem tudják figyelembe a szobahőmérsékleten

- úgy tekintik, hogy alapállapotban van.

-> Be van fagyva



- egy hőmérsékleten más a forgási rész is befagyva

-> nem ismerjük el, a gáz összpontosítódik

- kvantumrezgések: figyelembe kell venni, hogy Fermi vagy Bose részecskéből van szó -> felületen az ő gáz miatt fontos.

- 90-es években kezdték részletesen vizsgálni.

Ekvipartíció tétel általánosan:

- klasszikus határesetben: ① $\mathcal{H}(+q_1 \dots q_f \mid p_1 \dots p_f)$

$$= a q_1^2 + \mathcal{H}^*(q_2, \dots q_f \mid p_1 \dots p_f)$$

kvadratikus energiatagság.

$$\overline{a q_1^2} = \frac{1}{2} kT$$

Bizonyítás:

$$\overline{a q_1^2} = \frac{\int \dots \int a q_1^2 \cdot e^{-\beta \mathcal{H}(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f)}}{\int \dots \int e^{-\beta \mathcal{H}}} =$$

(2Nda; a kapcsolódó integrálok; valószínűség; normálás; valószínűség)

$$= \frac{\int \dots \int a q_1^2 e^{-\beta a q_1^2} \cdot e^{-\beta \mathcal{H}^*}}{\int \dots \int e^{-\beta a q_1^2} \cdot e^{-\beta \mathcal{H}^*}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dq_1 a q_1^2 e^{-\beta a q_1^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dq_1 e^{-\beta a q_1^2}} =$$

így egyszerű integrálok lesznek.

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dq_1 e^{-\beta a q_1^2}}_{\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{\pi}{\beta a} \right)^{\frac{1}{2}} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{2} \ln \frac{\pi}{\beta a} = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{kT}{2}$$

Alkalmazások:

1 atomos ideális gáz:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = \frac{p_{1x}^2}{2m} + \mathcal{H}^*$$

$$U = \overline{\mathcal{H}} = \overline{\frac{p_{1x}^2}{2m}} + \overline{\mathcal{H}^*} = 3N \cdot \frac{1}{2} kT$$

$\frac{1}{2} kT$ → 3 szabadsági energiatag.

Einstein-oszcillátor:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_i^2 = 6N \frac{1}{2} kT = 3NkT$$

itt is, itt 3 szabadsági tag = 6

– Dulong - Petit szabály

2 atomos molekula (lineáris molekula)

pl: CO_2 $\quad O=C=O$

Kvadratikus energiatagok száma $3+2$ (3 transzlációból, 2 forgási energiából)

$$(3+2)\cdot N\cdot\frac{1}{2}kT=\frac{5}{2}NkT$$

Ha a rácsrezgésre vesszük a rezgést is

$$(3+2)N\cdot\frac{1}{2}kT+NkT=\frac{7}{2}NkT$$

– kísérletileg nem valósul meg, csak $\frac{5}{2}NkT$.

3 atomos molekula $k>2$ (nem lineáris)

pl.: H_2O

$$(3+3)\frac{1}{2}kT\cdot N=3NkT+\left[(3\cdot3-3-3)NkT\right]\ ??$$

TKP, forgás

$[3\cdot3-3-3]$

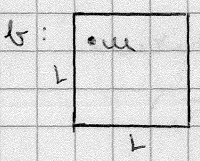
VI. Előadás: XI.24

Kvantum ideális gáz: Hamilton operátor

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\hat{H}_i$$

a) $\hat{H}_i=\frac{1}{2m}\hat{p}_i^2+\frac{1}{2}m\omega^2q_i^2$

$\rightarrow \varepsilon_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})$



$\frac{\hat{p}_i^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i$ Oldalain hullámfv $=0$

$\rightarrow$ megoldjuk a Schrödinger-egyenletet

$\hat{H}\psi(r)=\varepsilon\psi(r)$

$\frac{p^2}{2m}\psi(r)=\varepsilon\psi(r)$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(r)=\varepsilon\psi(r)$

megoldás:

$\psi(r)=\psi(x,y,z)=c\sin\frac{\pi}{L}n_x x\cdot\sin\frac{\pi}{L}n_y y\cdot\sin\frac{\pi}{L}n_z z$

$(n_x,n_y,n_z)=(1,2,\dots L,1,2\dots L,1,2\dots L)$

$$+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=\varepsilon_{(n_x,n_y,n_z)}$$

Egyensúlyi állapotok, egyensúlyi energia

$S \equiv \begin{cases} u \\ \{u_x, u_y, u_z\} \end{cases}$ – több kvantumszám együttese

$S \longrightarrow E$ minden lehetsz hozzá egy egyrészecske E

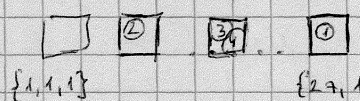
Hogyan írjuk fel egyrészecske számon alapuló függvényt?

$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i \qquad N \neq 2 \qquad \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Teljes számon kölcsönhatás

(1) $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N) \sim \Psi_{S_1}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{S_2}(\vec{r}_2) \dots \Psi_{S_N}(\vec{r}_N)$

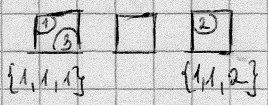
Minden egyrészecske állapothoz számot egy „doboz"



gyakor → részecskék N db

S db-

N=3



H ∫

betöltési szám

{2, 0, 1, 0, 0 ....

Betöltési szám: $u \longleftrightarrow \{N_S\}$ + számozás

megmondja, hogy az egyrészecske állapotokban

milyik részecske van. → megkülönböztethető részecskék!

• Einstein-modell → szóratkölcsönh.

2) dobos részecskére. → szimmetriai tulajdonság

2/a Bose-Hpont → szimmetrikus

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2)$

2/b Fermi-Hpont → antiszimmetrikus

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2)$

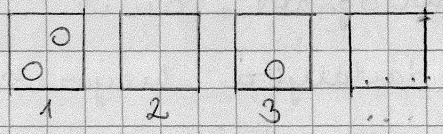
Spin dönti el, hogy Bose vagy Fermi Hpontok

→ egész spinű Bose

→ félegész: Fermi

Hogyan lehet őket reprezentálni?

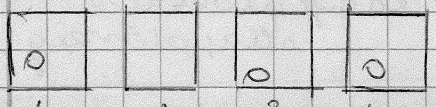
$N=3$



Fermi v. Bose? Bose (Pauli)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \sim \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_1(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) + \Psi_1(\vec{r}_3)\Psi_1(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_1) + \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_3)\Psi_3(\vec{r}_2)$$ szimmetrizáltam

Példa Fermi-hipersíra:



$$\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_3(\vec{r}_2)\Psi_4(\vec{r}_3) - \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_3(\vec{r}_3)\Psi_4(\vec{r}_2)$$

$$\sim \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_3(\vec{r}_1) & \Psi_4(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_3(\vec{r}_2) & \Psi_4(\vec{r}_2) \\ \Psi_1(\vec{r}_3) & \Psi_3(\vec{r}_3) & \Psi_4(\vec{r}_3) \end{vmatrix}$$ Slater-determináns

Pauli-elv röktetik az antiszimmetriából.

ha két részecske ugyanabban az állapotban lenne, a determináns 0 lenne

Bose: $\psi \leftrightarrow \{1,0,8,1,0\ldots\} = \{N_s\}$

Fermi $\psi \leftrightarrow \{1,0,1,1,0\ldots\} = \{N_s\}$

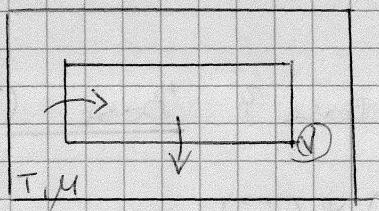
$$E_\psi = \sum_s N_s \varepsilon_s$$

$$N = \sum_s N_s$$

Statisztikus fizikai tárgyalás -> nagykanonikus mintás

- részecskeszám nem rögzített.
- térfogat rögzítve marad, nem dolgahatnak el mindent, amit rögzítettünk.

Nagykanonikus rendszer



tekintsük a kitágatot, amit egy nagy tartályba helyezek
- biztosítja az állandó hőmérsékletet, kémiai potenciált

$$P_m \sim e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N)}$$ N a mikroállapottól függ

$$P_m = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N)}$$ $\tilde{Z}$ nagykanonikus állapotösszeg

$$\tilde{Z} = \sum_m e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N)}$$ mikroállapotok változó részecskeszámmal.

Termodinamikai kitérő

Φ : nagykanonikus potenciál : fundamentális

$$\begin{cases} \Phi = F - \mu N = \Phi(V, T, \mu) \\ \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \end{cases}$$

Legendre - transzformáció

$$F(T, V, N) \leftrightarrow \Phi(T, V, \mu)$$

$$d\Phi = dF - d(\mu N) = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN - N\,d\mu - \mu\,dN \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} = -S \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{\mu,T} = -p \end{cases}$$

$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -N$ - statisztikus fizikai tárgyalás során az N átlaga

$$-p = \frac{\partial \Phi}{\partial V} \qquad \Phi(V, T, \mu) = V \cdot \varphi(T, \mu)$$ φ : fajlagos potenciál

$$\varphi = \frac{\Phi}{V}$$ V extenzivitása miatt

$$\boxed{\Phi = -pV}$$

Legvalószínűbb entrópia fogalmához $P_\mu = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-\beta(E_\mu - \mu N_\mu)}$

$$S = -k \sum_\mu P_\mu \ln P_\mu = \text{Neumann - féle entrópia}$$

$$= +k \ln \tilde{Z} \cdot 1 - \sum_\mu P_\mu \left(-\frac{1}{kT}\right)[E_\mu - \mu N] =$$

$$= k \ln \tilde{Z} + \frac{1}{T} \underbrace{\sum_\mu P_\mu (E_\mu - \mu N_\mu)}_{U - \mu \bar{N}}$$

U entrópia alaga

$U = \bar{E}$

$\bar{N} = \sum_\mu P_\mu N_\mu$

$$\boxed{S = k \ln \tilde{Z} + \frac{1}{T}[U - \mu \bar{N}]}$$

$$\underbrace{TS - U + \mu \bar{N}}_{F} = kT \ln \tilde{Z}$$

Φ

$$\Rightarrow \boxed{\Phi =: -kT \ln \tilde{Z}} \quad \tilde{Z}(V, T, \mu)$$

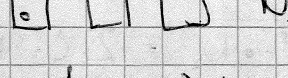
X. előadás

XII.01

$$\tilde{Z} = \sum_\mu e^{-\frac{1}{kT}(E_\mu - \mu N)}$$

Fermi: $\sum_{N_1=0}^{1} \sum_{N_2=0}^{1} \cdots$

Bose: $\sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots$



$e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_s - \mu) N_s}$

$\{n_x, n_y, n_z\} = s$

$$\bar{N}_s = (-kT) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln \tilde{Z} = (-kT) \frac{1}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \varepsilon_s} = -kT \frac{1}{\tilde{Z}} \left(-\frac{1}{kT}\right) \sum e^{(\,)} N_s =$$

$$= \sum_\mu P_\mu N_s = \bar{N}_s$$

$\tilde{Z}$ - t szeretnénk kiszámolni

$$\tilde{Z} = \sum e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_s - \mu) N_s} = e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_1 - \mu) N_1} \cdot e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_2 - \mu) N_2} \cdot \ldots$$

Fermi:

$$\tilde{Z} = \left(\sum_{N_1=0}^{1} e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_1 - \mu) N_1}\right)\left(\sum_{N_2=0}^{1} e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_2 - \mu) N_2}\right) \ldots =$$

$$= \prod_s \left(1 + e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_s - \mu)}\right)$$

Bose:

$$\bar{Z} = \left(\sum_{N_1=0}^{\infty}\left(e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_1-\mu)}\right)^{N}\right)\cdots = \prod_{s}\frac{1}{1-e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_s-\mu)}}$$ mind egy mintaállapot

$$\bar{N}_s = -\mathcal{E}T\cdot\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\ln\bar{Z} = -\mathcal{E}T\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\left(\pm\right)\sum_{s'}\ln\left(1\pm e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_{s'}-\mu)}\right) =$$

↑ logaritmus kiterjesztése összegre

Deriválás miatt: $\sum s'$ tűnik el

$$= -\mathcal{E}T\cdot\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\left(\pm\right)\ln\left(1\pm e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_s-\mu)}\right) = \cancel{(-\mathcal{E}T)}\left(\pm\right)\frac{\left(\pm\right)e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_s-\mu)}}{1\pm e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_s-\mu)}}\left(\cancel{-\frac{1}{\mathcal{E}T}}\right)$$

$$= \frac{1}{e^{\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_s-\mu)}\pm 1}$$ + Fermi eloszlás, - Bose eloszlás

Nagycanonikus potenciál: ϕ

$$-pV = \phi = -\mathcal{E}T\ln\bar{Z} = \pm\mathcal{E}T\sum_{s'}\ln\left(1\pm e^{-\frac{1}{\mathcal{E}T}(\varepsilon_s-\mu)}\right)$$

Belső energia:

$$U = \bar{E} = \overline{\sum_s \varepsilon_s\cdot N_s} = \sum_s \varepsilon_s\cdot\bar{N}_s = U(T,\mu,V)$$

↑ fluktuáló energia, mikroállapot energia

→ nagycanonikus távolságadások T,μ,V a termikus változók

μ-ös minőséggel rendelkező részecskék

$$\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s = \bar{N}(\mu,T,V)$$

ezzel a két egyenlettel minden mennyiség a kémiai potenciálra

Figyelem: $\mu = (T, \frac{\bar{N}}{V})$

Belső energiára: $U(T,\mu,V) = U\left(T,\frac{\bar{N}}{V},V\right)$

Kvantumideális gázok tárgyalása hasonlóan matematikailag

$$U = \bar{E} = \overline{\sum_s \varepsilon_s N_s} = \sum_s \varepsilon_s \cdot \bar{N}_s = \int_0^\infty d\varepsilon\, g\, \varepsilon\, \bar{N}(\varepsilon)$$

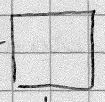
$g(\varepsilon)d\varepsilon$

$$\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s \xrightarrow{V\to\infty} \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \bar{N}(\varepsilon)$$

implicit lehet számolni, hiszen az állapotsűrűséget

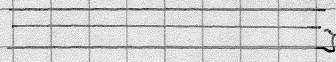
$$\Rightarrow \boxed{\Phi = \frac{\mp}{\alpha} kT \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) \ln\left(1 \pm e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon-\mu)}\right)}$$

$g(\varepsilon)$ kvantummechanikai megmérés.



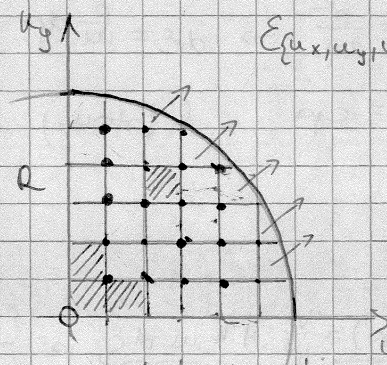
$$\varepsilon_s = \frac{h^2}{8mL}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \varepsilon_{(n_x,n_y,n_z)}$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, \ldots$$



$$\Delta E \sim \frac{1}{L^2} \sim \frac{1}{V^{2/3}}$$

Előzőek azt számolják kvantumállapotokat alá. vagy egy rögz. energiaértékig alatt.



n_z: a másik tengely.

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) < \varepsilon$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 < \frac{8mL^2}{h^2}\cdot\varepsilon = k^2$$

Grafikusan olyan meg.

Kockák kihagyata ritkán a $\frac{1}{8}$ gömb kihagyatát.

Nekünk ez a kockák önmagukban kellenek

- $\boxed{W(\varepsilon)}$: kvantumszámok összege, amik megf. a $\frac{1}{8}$ kihagyatot

$$W(\varepsilon) \underset{1}{\simeq} \frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}k^3 = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{8mL^2}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{3/2}$$

$L \to \infty$

Taylor sorfejtés

$$g(\varepsilon)\,d\varepsilon = \omega(\varepsilon + d\varepsilon) - \omega(\varepsilon) = \omega(\varepsilon)' \cdot d\varepsilon$$

$$g(\varepsilon) = \omega(\varepsilon)' = \frac{4\pi}{8}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \frac{3}{2}\varepsilon^{\frac{1}{2}} =$$

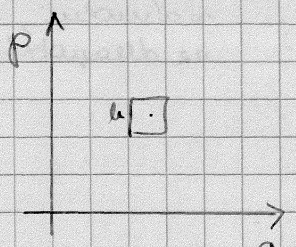
$$= \frac{2\pi}{h^3} V (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \underbrace{\sqrt{\varepsilon}}_{g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}!}$$

Beírva a formulákba -> pár definiált integrál!

- Nem relativisztikus kvantummechanikára (Schrödinger-egyenletet használtuk)

Ugyanazt gyors módszerek. -> relativisztikus és ultra relativisztikus részecskére (foton)

- klasszikus kvantumrendszerek



6D fázistér

1D-s mintákra be.

- Planck-állandónyi hiperfelületek

kvázi klasszikus kvantumrendszerek kezelése

$\tilde{S}(p)$: p, $p+dp$ közötti elő állapotok

$$\tilde{S}(p) = \frac{1}{h^3} 4\pi p^2 dp \cdot V$$

-> annyi általános, hogy a fotonokra is igaz.

dp vastagságú gömbhéj



$\tilde{S}(p)$ -> $S(\varepsilon)$ szeretnénk

Diszperziós reláció kell

(1) nem relativisztikus $\quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow d\varepsilon = \frac{p}{m} dp$

(2) ultra relativisztikus $\quad \varepsilon = cp$ (foton)

1. nem relativisztikus:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow d\varepsilon = \frac{p}{m} dp \rightarrow \tilde{S}(p) = \frac{V}{h^3} 4\pi \underbrace{m\, d\varepsilon}_{p\, dp},\ p =$$

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}$$

$$= \frac{V}{h^3} 4\pi m\, d\varepsilon \sqrt{2m\varepsilon} =$$

klasszikus $\tilde{S}$ ip adja ugyanazt az eredményt

$$= \underbrace{V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}_{S(\varepsilon)}$$

-> kvázi klasszikus közelítés

2. fotonokra

$$\varepsilon = cp \rightarrow d\varepsilon = c\, dp \rightarrow \tilde{S}(p)\, dp = \frac{V}{h^3} 4\pi \frac{1}{c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

$$\rightarrow S(\varepsilon) = V \frac{4\pi}{(hc)^3} \varepsilon^2$$

Fotongáz klasszikus fizikája pl

log párni Bose hipini rendszerek.

Nem relativ fajtelmű a spin:

Fehér Bozon, spinje 1

- Fehér elektron 2 állapot van

$S \to g = 2S+1 \qquad g(\varepsilon) \to g\,g(\varepsilon)$

spindegeneráció faktor

Közelítő órán egy alt. levezetést még csinálunk.

$pV = \frac{2}{3}U \to$ állapotegyenletünk

$\to$ statisztika független.

XI. Előadás — XII.08.

$g(\varepsilon)$: energiaállások

$g(\varepsilon) = c\cdot\varepsilon^{\ell} = \frac{1}{\ell+1}\left(\varepsilon\cdot g_{(\varepsilon)}\right)' = c\,\varepsilon^{\ell}$

fotonra: $\ell = 2$

nem relativisztikus: $\ell = \frac{1}{2}$

$T_F = \frac{1}{k}E_F \to e^-$ ~~$n_e \cdot 2{,}57\cdot 10^{3}\,K = T_F$~~

$^3He \quad 0{,}53\,K = T_F \qquad \omega = 3\cdot\omega^{\circ}$

Nagyrendszerek állapothőmérséklete

- 3 termodinamikai mennyiség energiaállásokkal

$$\frac{pV}{kT} = \pm\int_0^{\infty} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\ln\left[1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right] = \begin{matrix} + \text{ Fermi-Dirac} \\ - \text{ Bose-Einstein}\end{matrix}$$

$$= \pm\frac{1}{\ell+1}\int_0^{\infty}\left(g(\varepsilon)\varepsilon\right)'\ln\left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]d\varepsilon =$$

$\bar{N}, U$

parciális integrálásra

$$= \cancel{(+)}\frac{1}{\ell+1}\cancel{(-\beta)}\cancel{(-)}\left(\begin{matrix}+\\-\end{matrix}\right)\int_0^{\infty} d\varepsilon\,\varepsilon g(\varepsilon)\frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} =$$

$$= \frac{1}{kT(\ell+1)}\int_0^{\infty} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\,\varepsilon\left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}\right)$$

állapotsűrűség — $\bar{N}$

egész $\int$ a teljes átlagos energia U

$pV = \frac{1}{\ell+1} U$ statisztikától független tétel

– Fermi, Bose, Maxwell $\Rightarrow$ igaz

$T = 0$ K – is igaz

ha $\ell = \frac{1}{2}$ Fermi

$\ell = 2$ fotongáz

$\ell = \frac{1}{2}$ $pV = \frac{2}{3} U$ Maxwell-Boltzmann rendszer ismert

$pV = NkT$ $U = \frac{3}{2} NkT$

Fermi-rendszer statisztikája

$\ell = 2$ fotongáz $pV = \frac{1}{3} U$

Elméleti úton kérdés az energiasűrűség között is fennáll-e!

Fermi-rendszerek:

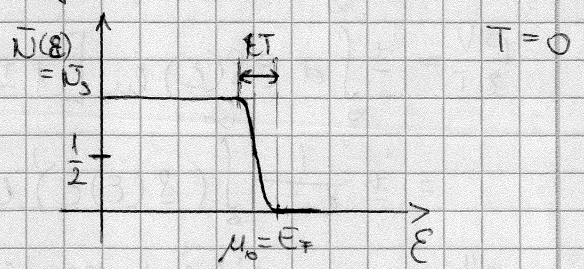
$T \approx 0$ K degenerált Fermi gáz

$$\bar{N}_s = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon - \mu)} + 1}$$ Egy részecske egyensúlyi állapotban.

reell $\mu\left(\frac{N}{V}, \underset{0}{T_\mu}\right) - \mu_0 > 0$ E_F: Fermi energia

ha $\mu < 0$ minden betöltöttség elhúzna, még a legalacsonyabb energiáról is.

$$\bar{N}_s = \begin{cases} 0 & \varepsilon_s > E_F = \mu_0 \\ \frac{1}{2} & \varepsilon_s = \mu_0 \\ 1 & \varepsilon_s < \mu_0 \end{cases}$$



$T = 0$

$E_F(S) = ?$ $g(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3} V (2m)^{3/2} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot 2$ $\Rightarrow$ spin degeneráció

$g(\varepsilon) = c\sqrt{\varepsilon}$

$$\bar{N} = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) \bar{N}_s = \int_0^{E_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon)$$

$$\bar{N} = \frac{2}{3} E_F g(E_F) \rightarrow E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Független e gáz felületen:

$$\bar{N}_s = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

ill a kvantumstatisztikus energia

$kT \ll E_F = \varepsilon_F \iff T \ll T_F$ degeneráltság feltétele

$T_F = \frac{1}{k} E_F$ $\quad \frac{\bar{N}}{V} = \frac{N_A}{1\,dm^3} = 6 \cdot 10^{26} \frac{1}{m^3}$ → felület $6 \cdot 10^{28} \frac{1}{m^3}$

2 elemből:

$T_F =$ → e⁻ rendszer → m_e $\quad 2{,}97 \cdot 10^3$ K

→ ^3He (id. gáz) $m = 3u$ $\quad 0{,}53$ K

Fémek esetén T_F-re

$$T_F = \begin{cases} 3{,}77 \cdot 10^4 K & : Na \\ 13{,}0 \cdot 10^4 K & : Fe \\ 8{,}16 \cdot 10^4 K & : Cu \end{cases}$$

átlagos távolság:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \iff T \ll T_F$$

klassziruság feltétele, kvantumstatisztikus határesetben

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \gg \frac{mkT}{\hbar^2} \to \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \sim E_F \gg \varepsilon T \to \underline{T_F \gg T}$$

$$U = \bar{E} = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \Bigg|_{T=0} = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\varepsilon = \frac{2}{3} E_F^2 g(E_F)$$

($g(\varepsilon) \downarrow c \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}$)

$$\bar{N} = \frac{2}{3} E_F g(E_F)$$

$$U = \frac{3}{5} \bar{N} \cdot E_F \qquad \frac{3}{5}: \text{nem } \forall \text{ részecskére } \exists\, E_F\text{-e!}$$

Nyomás: $T=0$ -nál $\quad p\left(\bar{T}, \frac{\bar{N}}{V}\right)$

$$pV = \frac{2}{3}U = \frac{2}{3}\cdot\frac{3}{5}\bar{N}E_F \rightarrow p(T=0) = \frac{2}{5}\frac{\bar{N}}{V}E_F \sim \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^{5/3}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\bar{N},V}$$



$T \gtrsim 0$

$\Delta E = \xi T$

$$\Delta U = U(T) - U(T=0) = g(E_F)\cdot\Delta E\cdot\Delta E \sim g(E_F)\cdot(\xi T_F)^2$$

$$c_V = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \approx g(E_F)\xi^2 T \sim \bar{N}\xi\cdot\frac{\xi T}{E_F} \sim \bar{N}k\left(\frac{T}{T_F}\right)$$

$$\bar{N} \sim g(E_F)E_F$$

$$c_V = \frac{\pi^2}{2}\bar{N}k\left[\left(\frac{T}{T_F}\right) + \mathcal{O}\left(\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)\right]$$

Bethe-Sommerfeld sorfejtés

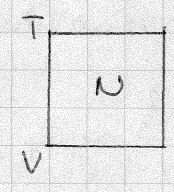
Bose rendszerek: Fotongáz

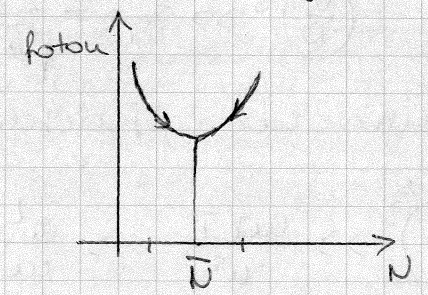
$$\varepsilon = cp \rightarrow g(\varepsilon) = 2V\frac{4\pi}{h^3c^3}\varepsilon^2$$

↓ kis hőgerjesztési polarizáció, degeneráció

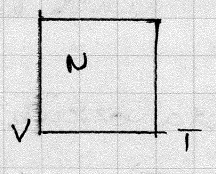
Bose-rendszer

$$\bar{N}_s = \frac{1}{e^{\frac{1}{\xi T}(\varepsilon-\mu)} - 1}$$





Fotongáz : V térfogatú edény fala kapcsolatban hőtartállyal, (T)



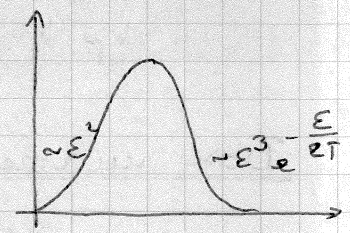
ideális fekete test

$$\bar{N} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s} - 1}$$

$\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ tartományban mány foton van átlagosan ?

$$\bar{N}_s \underbrace{g(\varepsilon)\,d\varepsilon}_{g(\varepsilon)d\varepsilon} \cdot \varepsilon = \underbrace{V \frac{4\pi}{h^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon}_{g(\varepsilon)d\varepsilon} \cdot \underbrace{\frac{1}{e^{\frac{1}{kT}\varepsilon} - 1}}_{\bar{N}_s} \varepsilon = V \frac{4\pi}{(hc)^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

ε eloszlás



Ez hasonlóképp a Planck-törvény $\varepsilon = hf$

Belső energia Planck-ból integrálással

$$U = V \frac{4\pi}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} d\varepsilon \overset{\nearrow}{=} V \frac{4\pi}{(hc)^3} (kT)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\frac{\pi^4}{15}}$$

új változó:

$$\frac{\varepsilon}{kT} = x$$

$U(V,T)$ szorzatos alakja kapható meg

fotongáznál 2 szabadsági fok van mikroszkopikusan

1 extenzív : a térfogat

$$U(V,T) \sim V T^4$$

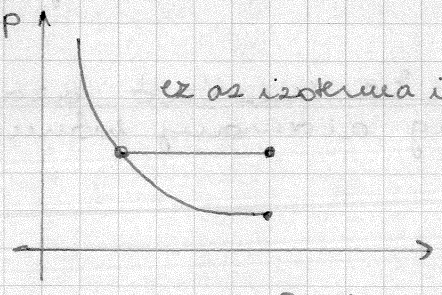
Fotongáz termodinamikája : nyomása

$$pV = \frac{1}{3} U \rightarrow p \sim T^4 \qquad p = p(T)$$

p csak a hőmérséklet p-e

intenzív már csak egy másik intenzívtől függhet

az az izobár folyamat = izoterma.



adiabata $S = áll$

az adiabata egyenlet:

- nincs hőcsere, tehát az entrópia izentropikus folyamat

határozzuk meg ennek során a szabadenergiát

$F(V,T) = V f(T)$

↑ egységnyi térfogat szabadenergiája

nincs részecskeszám

megint

és $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -f = -\frac{F}{V}$ $\rightarrow$ $F = -pV = -\frac{1}{3}U \Rightarrow \sim V \cdot T^4$

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim VT^3$

$VT^3 = \text{állandó}$ — ebből adódik, mivel

$Vp^{3/4} = \text{állandó}$ — ennek gáz a gáz.

Bose rendszer: normális, nem ad részecskéből

degenerált ennek gáz: He $\mu \neq 0$

^4He 0 spinű — ez a domináns izotóp, olyan gázt

nézünk, aminek A atomja ^4He

hűtve a kvantumfizikusok produkálásával kondenzátumot

$\rightarrow$ kvantumfolyadék lesz

$\rightarrow$ elhanyagolják a He atomok közötti kölcsönhatást ($\rightarrow$ nem ad rendszerbővítést)

$\rightarrow$ Bose kondenzációhoz jutnak

(ebből jönne (K) gázban kvázi van)

mágneses csapdával egyetlen

Bose - kondenzáció alapja: hogyan viselkedik az anyag alacsony hőmérsékleten

betöltés: $\bar{N}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}$ μ előjele: - klasszikus limesben

- Fermi +

- nem lehet +

egalacsonyabb energiájú áll. betöltöttsége tag

$\bar{N}_{\varepsilon_0} = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{kT}} - 1}$ -> - betöltés nem lehet

ha $0 \to \infty$ a betöltöttség

kis sűrűségnél és μ közötti összefüggés 0 spinű részecskéknél (ϕ exa degenerációs faktor)

$$\bar{N} = \int_0^\infty \frac{dE\, g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} = V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} dE = \quad \text{helyettesítés}$$

$\frac{E}{kT} = x$

$e^{\frac{\mu}{kT}} = z$

$$= V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}\, dx}{z^{-1} e^x - 1}$$

$(2mkT)^{3/2}$

hőmérséklet hullámhossz dimenziójú előjönni

$$\lambda_T \equiv \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

$$\frac{\bar{N}}{V} = \lambda_T^{-3} \cdot \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x - 1}}_{g(z)}$$

z - adalmazza kémiai potenciált

általános részecskére Bose-nél

$$\bar{N} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = \sum_s \bar{N}_s = \sum_{s=s_0} \bar{N}_s + N_{s_0} = \sum_{s \neq 0} \bar{N}_s + \bar{N}_{\varepsilon_0}$$

$O(1)$

nem N_A nagyságrend

ha egy 0-nál kicsivel T_c hőm. alatt nem egyszerűen nagyságrendi lesz a betöltött

(0 ε-ú áll. makroszkópikus betöltött)

nem kanyarodnak el. (Bose - kondenzáció)

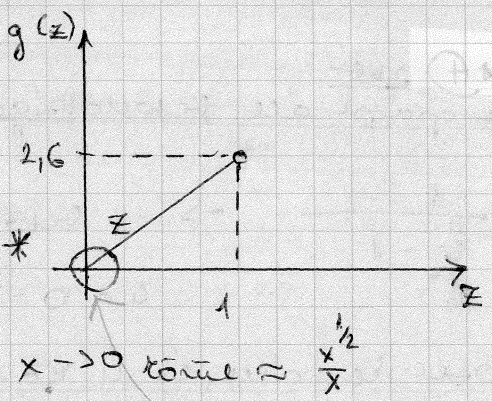
$\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)\lambda_T^3 = g(z)$ $\quad T > T_c$ $\quad z = e^{\mu/kT}$

$$g(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \int_0^\infty \frac{dx\sqrt{x}}{e^x - z} = z$$

$$g(z) = \begin{cases} z & z \to 0^+ \\ 2{,}6 & z = 1 \end{cases}$$

↓

nem div. az integrál



$x \to 0$ körül $\approx \frac{x^{1/2}}{x}$

$$g(z=1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x - 1} = 2{,}61$$

λ_T nagy hőmérséklet $\to$ $g(z)$ kicsi

$\Rightarrow$ Maxwell-Boltzmann tartomány *

ekkor $z = \frac{\bar{N}}{V}\lambda_T^3 = e^{\mu/kT}$ klasszikus id. gáznál csak már fűtött kanonikus tárgyalásnál

Hőmérséklet lassított csökkentés

de Broglie hullámhossz kiterjed $\to$ $g(z)$ is nő

T csökkentése során való eltávolítást jelent

meghatározott hőmérséklet után, ahol 2.6 ex az érték

↓

T_c : Bose-Einstein kondenzációs hőmérséklet

$\frac{\bar{N}}{V}\lambda_T^3 = g(z)$ ahol $T > T_c$

$\left(\frac{\bar{N}}{V}\right) \cdot \lambda^3_{T=T_c} = g(1) = 2{,}6\ldots$ ahol $z=1 \to \mu = 0$ lesz.

$\bar{N} = \int \ldots + \bar{N}_{\varepsilon=0}$ ← hőmérséklet változtatva elkezd nőni, arányos a térfogattal

$V\lambda_T^{-3} \cdot 2{,}6$

$\frac{\bar{N} - \bar{N}_0}{V}\lambda_T^3 = g(1) = 2{,}6\ldots$ ha $T < T_c$ a g illusztrációt már nem tud változni, azaz a kondenzált fázisra végig jellemző a $\mu =$

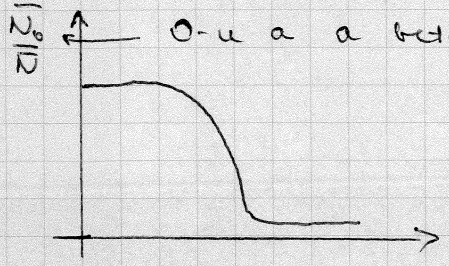
T_c-től makroszkopikus a rendszer

$$\begin{cases} \frac{\bar{N} - \bar{N}_0}{V} = \lambda_T^{-3}\, g(1) & T < T_c \\ \frac{\bar{N}}{V} = \lambda T_c^{-3}\, g(1) & T = T_c \end{cases}$$

ahol λ a fent említett egyenlettel egyenlő

$$\frac{\bar{N} - \bar{N}_0}{\bar{N}} = \frac{\lambda_{T_c}^3}{\lambda_T^3} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\boxed{\frac{\bar{N}_0}{\bar{N}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}}$$



makroszkópikus a sűrűsége a nem nulla állapotban

Ez a Bose-Einstein kondenzáció lényege

$$\boxed{p(T) \sim T^{\frac{5}{2}}}$$

a kvantumfázisban itt is azonos az izobár és az izoterma

$\downarrow$

U is kiszámolható

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

$$U \sim VT^{\frac{5}{2}}$$

$$c_V \sim VT^{\frac{3}{2}}$$

