



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

STATISZTIKUS FIZIKA

Előadás 2012/2013

Szerzők:

Vida Ádám

Molnár Dávid

Oktató:

Temesvári Tamás

Tartalomjegyzék

1. Első előadás - Termodinamikai felelevenítés	4
2. Második előadás	9
2.1. Mikroszkopikus állapotok	9
2.2. Multiplicitás	10
3. Harmadik előadás	15
3.1. 1 dimenziós, lineáris, harmonikus oszcillátorok - Einstein modell	16
4. Negyedik előadás	20
4.1. Valószínűségi számítás	21
4.2. Egyenlő valószínűségek elve	22
4.3. Hőtartállyal kapcsolatban álló rendszer = kanonikus rendszer	23
5. Ötödik előadás	25
5.1. Kanonikus tárgyalásmód alkalmazása	26
5.1.1. Einstein modell	26
6. Hatodik előadás	31
6.1. Einstein modell-klasszikus tárgyalásmód	32
6.2. Ideális gáz klasszikus tárgyalásmódban (1 atomos nemesgáz)	34
7. Hetedik előadás	36
7.1. 1 atomos ideális gáz	36
7.2. Termodinamikai apparátus	36
7.3. Két atomos molekulák	40
7.3.1. Független rotátor modell	40
8. Nyolcadik előadás	42
8.1. Kéttomos molekulák	43
8.2. Kéttomos molekulák, kanonikus tárgyalásmód	44
9. Kilencedik előadás	49
9.1. 1 atomos ideális gáz	50
9.2. Einstein-modell [szigetelők modellje]	50
9.3. 2 atomos molekulák	50
9.4. Nem lineáris molekulák (K atomból álló)	51
9.5. A Maxwell-Boltzmann statisztika	51
9.5.1. Konkrét példa: Einstein-modell (kvantum-oszcillátor)	54
10. Tizedik előadás	56
10.1. Független rendszerek kvantumstatisztikája	56
10.2. Független, megkülönböztethető részecskék	57

10.3. Független, azonos, megkülönböztethetetlen részecskék	62
10.3.1. Bose típusú részecskék	62
10.3.2. Fermi típusú részecskék	63
11. Tizenegyedik előadás - Független kvantumrendszerek statisztikája	64
11.1. Nagykanonikus tárgyalásmód	64
11.2. Független, megkülönböztethetetlen, ideális gáz, Nagykanonikus tárgyalás- módban	66
12. Tizenkettedik előadás	71
12.1. Degenerált Fermi rendszer - alacsony hőmérsékletű elektrongáz	74

Kedves olvasó!

Az általad éppen olvasott Statisztikus fizika tárgyhoz tartozó jegyzetet Vida Ádám és Molnár Dávid írta 2012/2013 tavaszi félévében a fent említett előadás alapján.

A mű az előadás tematikáját követi (ami eltér a vizsgatematikától). Igyekeztünk minél több magyarázattal szolgálni és következetesen levezetni a legfontosabb egyenleteket. Ez egy megértést és vizsgára készülést segítő anyag, ami nem helyettesíti az előadás hallgatását. Sokkal inkább egyfajta kiegészítést nyújt a gondolatok elmélyítésében. Annak ellenére, hogy Temesvári Tanár Úr minden héten átnézte a készülő jegyzetet (amit ezúton is köszönünk), feltehetően maradtak benne hibák, melyekkel kapcsolatos megjegyzéseket szívesen fogadjuk e-mailben a fizjegyzetek@gmail.com címen.

A jegyzet teljes terjedelmében kifejezetten az ELTE hallgatóinak készült, a szerzők megjelölésével az egyetemen belül terjeszthető és másolható.

1. Első előadás - Termodinamikai felelevenítés

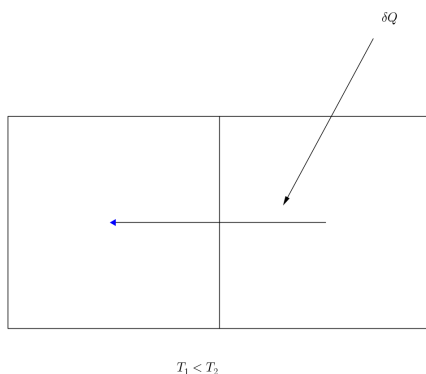
Korábbi tanulmányaink során a termodinamikát, mint fenomenologikus elméletet ismertük meg. Ez annyit jelentett, hogy a fizikai mennyiségek kimérhetőek voltak, ám nem voltunk kíváncsiak a jelenségek mikroszkopikus szerkezetére. Fontos kérdés már az elején, hogy hogyan definiáltuk az entrópiát a hőtanban. Ehhez vizsgáljuk meg a következőt: Egy rendszer belső energiáját pl. mechanikai munkavégzéssel tudjuk megváltoztatni (W , illetve δW). Ennek két fajtája ismert, az ún. térfogati munkavégzés

$$\delta W = -pdV \quad (1)$$

az első fajta, a másik pedig a dörzsölési (súrlódási munkavégzés), amire nem tudunk képletet írni, pl. Joule-kísérletben is erről van szó.

A munkavégzés mellett hőközléssel lehet megváltoztatni egy rendszer energiáját, aminek a jele: Q . Ezzel a mennyiséggel¹ lehet leginkább definiálni az entrópiát.

$$\delta Q = TdS \quad (2)$$



1. ábra. Spontán energiaáramlás

Az (1) és (2) egyenletek jobb oldalán azért vannak d -k, nem pedig δ -k, mert ott állapotjelzők szerepelnek!

A makroszkopikus állapotjelzők a:

$$T, n, m, p, V, E, S, F, G, H, \mu$$

Közülük nem mindegyik független egymástól. Egy rendszer makroszkopikus szabadsági foka pontosan azt jelenti, hogy hány egymástól függetlenül megadható makroszkopikus állapotjelző van! Az intenzív állapotjelzők (p, μ, T) kiegyenlítődnek, míg az extenzívek összeadódnak! Tiszta rendszerek esetében az intenzívekre az is igaz, hogy mindig csak kettő független (a háromból).

¹A hő = termikus energiacsere!

Ha pl. tiszta nitrogénről beszélünk, azt jellemezhetjük például a hőmérséklet (T), mólszám (n) és a nyomás (p) állapotjelzőkkel. Választhatnánk a mólszám (n), térfogat (V) és energia (E) hármast is. Mivel mindkét esetben három független állapotjelzővel tudtuk jellemezni a rendszert, kimondhatjuk, hogy az egyszerű rendszerek szabadsági foka 3!

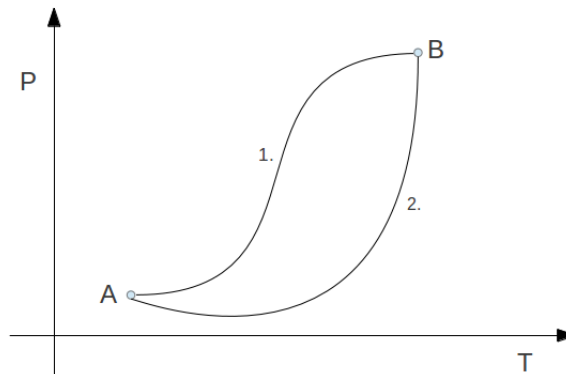
Az extenzív állapotjelzőkre nem tehető fel, hogy csak kettő független egymástól, hiszen az előbbi példában a második felírásban (n, V, E) minden extenzív, mégis függetlenek!

Most, hogy ezt megbeszéltük, tisztázzuk le mit jelent a dS kifejezés!

$$\Delta S = S_{kezdet} - S_{veg}$$

A dS kifejezés ugyanezt jelenti, csak kifejezi, hogy a kezdeti és végállapot nagyon közel állnak egymáshoz. A W és a Q azért nem írható így, mert ezek nem folytonos mennyiségek! A δ náluk azt jelenti, hogy kicsi, de nem differenciál! Rendben, próbáljuk felírni az entrópiát! Kiindulva a (2) egyenletből:

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q \quad (3)$$



2. ábra.

$$\sum dS = \int_A^B dS = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

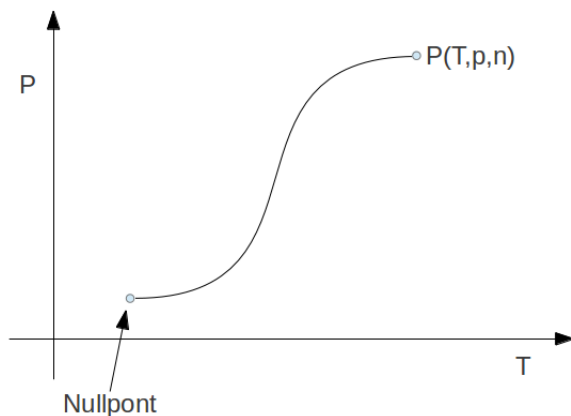
Azt várná az ember, hogy ez a mennyiség más, ha más úton haladunk. Mondjuk az 1. helyett a 2.-on. A magyarázat annyi, hogy maga a Q útfüggő ugyan, ám ha már le van osztva T -vel, akkor már rögzített kezdeti és végállapot között útfüggetlen. Ez az egész olyan, mint a konzervatív erőtérenél, hiszen ott is útfüggetlen a munka. Pontosan az útfüggetlenség miatt definiálható² egy állapotjelző, ami az entrópia.

²Mint például a gravitációs erőtérenél a helyzeti energia.

Clausius-féle entrópia definíciója

$$S_P \equiv \int_0^P \frac{\delta Q}{T} \quad (5)$$

Mivel a zéruspont tetszőlegesen választható, az entrópia (a termodinamikairól van szó) egy konstans erejéig határozatlan (azaz nem pozitív definit). A *Nernst-tétel* pontosan ezt szünteti meg a Clausius-leírásban.



3. ábra.

Vizsgáljunk most "tisztá" rendszereket, azaz olyanokat, amelyek szabadsági foka három. Milyen felírásban lehet az ilyeneket kezelni? Nézzük a lehetőségeket!

1. $S(n, p, T)$
2. $S(E, p, V)$
3. $S(\mu, p, T)$
4. $S(E, V, n)$
5. $S(\mu, p, V)$

A harmadik kapásból nem jó, ezt húzzuk is ki, hiszen három intenzív állapotjelző már nem lehet független, ezt az elején megbeszéltük. Kifejezett fontosságú a negyedik összefüggés, ezt Fundamentális egyenletnek nevezzük. A fundamentális egyenlet szerint, ha ismerjük S -t, mint azt E, V, n függvényét, akkor minden termodinamikai információt ki tudunk szedni belőle.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,n} = \frac{1}{T} \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,n} = \frac{P}{T} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (8)$$

Hogyan tudnánk megállapítani ebből mondjuk az izobár hőkapacitást? A (6) és (7) egyenletekből kifejezzük $E(p, T, n)$ -t és $V(p, T, n)$ -t, amelyekkel visszahelyettesítünk a fundamentális egyenletbe, melyből így megkapjuk az entrópiát $S(p, T, n)$ alakban³. A kitűzött feladat a C_p meghatározása volt, ez pedig

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = C_p(p, T, n) \quad (9)$$

Ezt azért szeretjük, mert kísérletileg hozzáférhető információ! Térjünk vissza magára a fundamentális egyenletre, illetve annak differenciális⁴ alakjára!

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,n} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{E,V} dn$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \quad (10)$$

Átrendezve az energiára:

$$dE = TdS - pdV + \mu dn \quad (11)$$

A (11) egyenletet az energiára vonatkozó fundamentális egyenletnek⁵ nevezzük.

A Clausius-féle entrópiafogalom kiegészítése A (3) egyenlet önmagában nem elég, kell még valami kikötés! Gondoljuk el például azt az esetet, mikor egy, a környezet-től teljesen hőszigetelt, eleinte kétfelé osztott edénnyel van dolgunk, melyben a válaszfal megszüntethető. Az edény teljes térfogata V_2 , ám eleinte csak az elválasztott V_1 részben található gáz, a másikban vákuum. Ha megszüntetjük a válaszfalat, irreverzibilis⁶ folyamat játszódik le. Hasonlítsuk össze az $S(V_1, E, n)$ és $S(V_2, E, n)$ értékeket! Az energiák ugyanazok, hiszen hőt a rendszerrel nem közöltünk. Sem a gáz nem végez munkát a környezeten, sem az a gázon. Tisztázzuk, hogy csak kezdeti és végállapot van, közben nincs egyensúlyi állapot. Az entrópia megváltozása nem nulla lesz, ahogy várná az ember, mert $S(V_2, E, n) > S(V_1, E, n)$. Miért van ez így?

$$0 < dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{spontan} \quad (12)$$

Így már igaz a Clausius által leírt folyamat. A spontán entrópiatermelődés mindig pozitív mennyiség! Az entrópia nem megmaradó mennyiség, spontán módon szeret termelődni. Ha nem zárt a rendszer, a $\frac{\delta Q}{T}$ lehet negatív is, hiszen a hőcsere miatt ez könnyen elképzelhető. Az is lehetséges, hogy túlnő a spontán entrópián, így az egész kifejezés negatív lesz,

³Ez visszafelé nem igaz.

⁴Differenciál, mikor a Taylor-sorból csak az első tagot vesszük figyelembe.

⁵Ez a (10)-től nem független.

⁶Amit a rendszer magától megtesz, mert nem érzi magát egyensúlyban.

ilyen esetekben csökkenhet a teljes entrópia. Viszont **irreverzibilis folyamat entrópiája mindig csak nő, ha a rendszer zárt!** A Clausius-féle megfogalmazás tehát **csak akkor igaz, ha kizorítjuk belőle a spontán entrópia termelődését, azaz kvázisztatikusan kezeljük a problémát!** Vegyük például a Joule-kísérletet, ott megjelenik egy dörzsölési munka is (ami az entrópiát szintén növeli).

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{spontan} + \frac{\delta W_{irr}}{T} \quad (13)$$

Fontos leszögezni, hogy **térfogati munkavégzés nem okoz entrópiánövekedést!**

2. Második előadás

A mikroszkopikus newtoni mechanika invariáns az időtükrözésre⁷, ám ez a makroszkopikus rendszerekről nem mondható el, hiszen egy feloldott kockacukor nem fog magától újra összeállni. A makroszkopikus világ folyamatai irreverzibilisek. Bár a félév alatt nem foglalkozunk ilyen folyamatokkal, azért megemlítjük. Ezt az irreverzibilitást nem lehet kiküszöbölni a kvantummechanika bevezetésével sem, mert az időfüggő Schrödinger egyenlet is invariáns az időtükrözésre.

Fontos megállapítani, hogy hol használható a klasszikus statisztikus fizika és hol kell kvantumosan tárgyalni. Először beszéljük meg mik azok a mikroszkopikus állapotok!

2.1. Mikroszkopikus állapotok

Egy adott termodinamikai állapotán a rendszer a mikroszkopikus állapotainak halmazán változhat. A mikroszkopikus állapotok nagyon sokan vannak (számuk $\gg$ Avogadro-szám). Vizsgáljuk most a kvantummechanikai rendszereket!

Kvantummechanikai rendszerek Az ilyen rendszereket a Hamilton operátorral írjuk le. A lehetséges energiaállapotok az operátor sajátértékei. Írjuk fel az energia sajátértékegyenletet.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi_{n,l,m,s}$$

Ha mondjuk hidrogént vizsgálánk, a fenti négy kvantumszámot kellene megadnunk. Héliumnál a hullámfüggvény már (r_1, r_2) -től is függ, azaz 6 változós. Sokrészecske rendszerekben (N) a rendszer már $3N$ változós!

Einstein modell (1D független oszcillátorok) Először felírjuk a Hamilton-operátort 1 részecskére.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Kvantumosan ugyanez van, csak az x és p operátorok.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}_i^2 \right) \quad (14)$$

Itt a p_i az i . változó szerint derivál, az x_i pedig szoroz egy x -szel. Ha a rendszer független, akkor azt mondhatjuk, hogy a hullámfüggvény az egyes részek hullámfüggvényeinek szorzata.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi_{n_1}(x_1) \cdot \Psi_{n_2}(x_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{n_N}(x_N) \quad (15)$$

⁷Bármilyen folyamat az időben ellentétes irányban is értelmes (pl. rugón rezgő test).

Így, az energiasajátérték egyenlet felhasználásával

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (16)$$

Vezessük be az m jelölést, ami $(n_1, n_2, \dots, n_N)$ -t jelenti. Ezt úgy kell érteni, hogy egy mikroszkopikus állapot az nagyon sok kvantumszám halmaza, nagyon sok n határoz meg egyetlen mikroállapotot. Egy tetszőleges rendszernél a mikroállapot az összes létező kvantumszámmal leírt állapot (teljes részletesség)!

2.2. Multiplicitás

Multiplicitásnak nevezzük az energiasajátértékek elfajultságának fokát. Egy energiasajátérték több sajátfüggvény is meghatározhat. Akkor mondjuk, hogy elfajult egy állapot, ha lineárisan független sajátfüggvények is ugyanazt az energiasajátértéket adják. Már a hidrogénatom is elfajult, hisz már alapállapotban is kétfajta spin beállás lehetséges.

A multiplicitást jelöljük Ω -val. Egy adott energiaérték (E) elfajultságát tehát

$$\Omega(E)$$

vel jelöljük. A statisztikus fizikai rendszerekben ez egy nagyon nagy szám lehet.

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = N \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \sum_{i=1}^N n_i \quad (17)$$

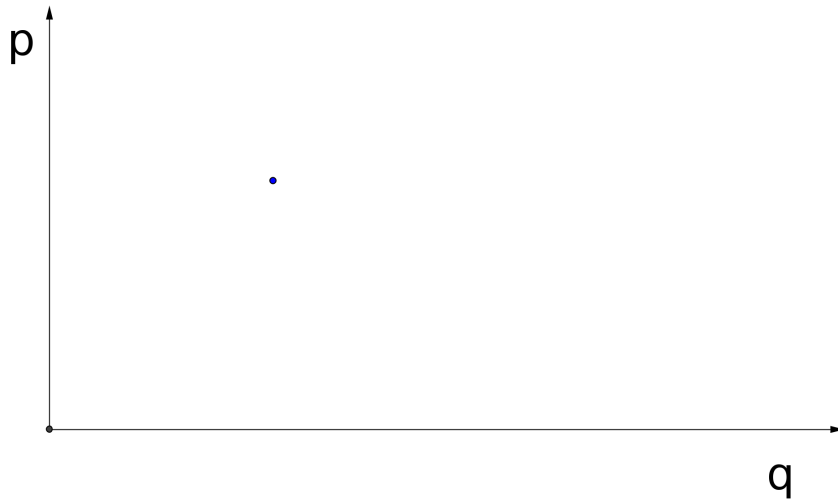
Ide úgy jutottunk, hogy az eredeti $\sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$ egyenletből kihoztuk az összes konstans. A (17) egyenlet jobb oldalának első tagja definíció szerint az alapállapot energiája, a másik tag szummás részét nevezzük el M -nek. Ha az E fix, akkor M is az. Azonban n_i -k változtatásával még mindig megkaphatjuk M -et. Tehát azzal a kikötéssel, hogy az M_i fix, az még mindig nagyon sokféleképpen megadható. Szóval $\Omega(E)$ egynél jóval nagyobb szám lesz.

Klasszikus rendszerek Itt mit jelent a mikroállapot? Hogy a rendszer mozgásállapotát megadjuk, a helyet és sebességet (vagy impulzust) kell megadnunk. Pontosan ezért praktikus a Hamiltoni mechanikát használni. Az egész Hamiltoni dinamika a fázistérben zajlik, amit a hely és az impulzus feszít ki. A klasszikus statisztikus fizika tehát itt zajlik majd, a fázistérben, ahol a helyet és impulzust az általános koordinátákkal vesszük figyelembe. A mikroszkopikus szabadsági fokok száma

$$f = (q_1, q_2, \dots, q_f)$$

(Egy mikroállapot a fázistérben) = egy pont.

A fázistér dimenziója tehát $2f$. Például az 1 atomos gáz helyzetét $3N$ dimenzióval tudjuk megadni, az impulzusát szintén, tehát a fázistér $6N$ dimenziós kell legyen. A



4. ábra. Egy mikroállapot a fázistérben

rögzített energiájú oszcillátor a fázistérben ellipszisként jelenik meg. Kénytelenek leszünk diszkrétizálni a fázisteret, hiszen a kontinuumot nehéz kezelni. Ennek érdekében osszuk a fázisteret cellákra, amelyekre azt mondjuk, hogy az egy azon cellába eső pontokat azonos állapotnak tekintjük. A Heisenberg-határozatlanság azt mondja, hogy a cellákat a hely és az impulzus határozatlansága jelöli ki. Mi a fáziscellát h nagyságúra választjuk⁸. Ez jó választás lesz, mert jól simul majd a problémákhoz⁹. Ha $f \neq 1$, akkor a fáziscella mérete h^f .

Vezessük be a $\Gamma(E)$ jelölést.

$$\Gamma(E) \equiv \int \dots \int dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \quad (18)$$

Az integrált olyan tartományon kell elvégezni, ahol a Hamilton függvény kisebb, mint egy lefixált E érték, ezzel azt mondjuk, hogy a fázistér egy adott térfogatát vesszük, nem az egészet.

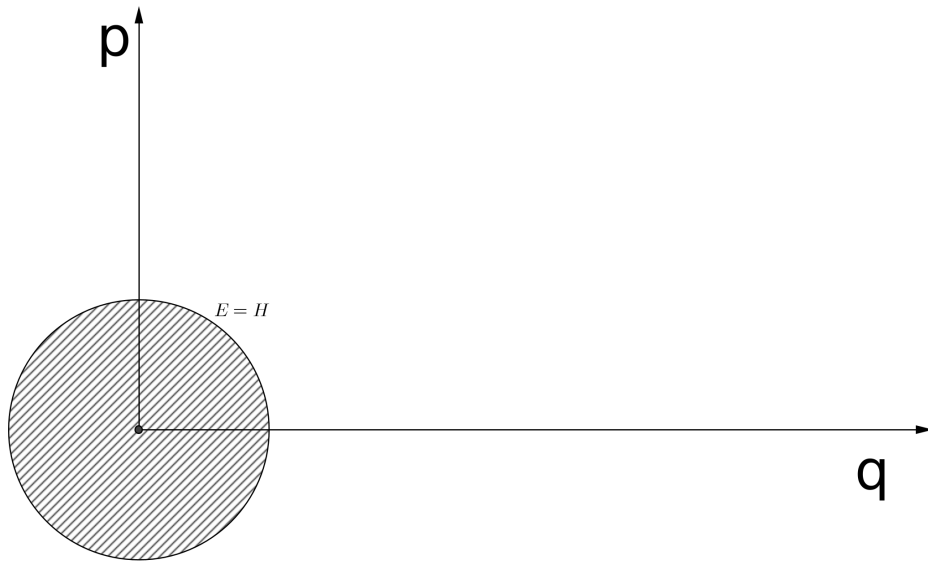
Azok a pontok kellenek tehát, melyek energiája kisebb, mint a rögzített energia (E). A rögzített energiaérték által kijelölt helyet **energiahiperfelületnek** nevezzük. Mi is ez pontosan? Az

$$E = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (19)$$

egyenlet definiál egy felületet. A jobb oldalon szerepel $f(p, q)$, a bal oldalon pedig egy rögzített energia. Ebből a p -t kifejezve megkapjuk a hiperfelületet, a Γ pedig az ezen belül lévő fázistérfogatot jelenti.

⁸Ezt úgy értjük, hogy $\Delta p \cdot \Delta q = h$ nagyságú négyzet.

⁹Ha nem lenne kvantummechanika, akkor minden statfiz képletben szerepelne egy konstans, ami a cella megválasztásából adódik.

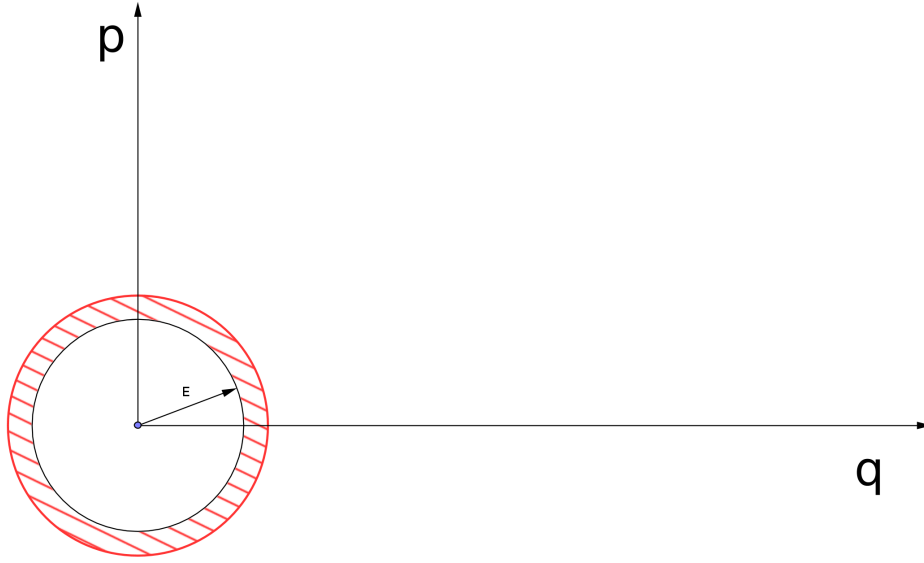


5. ábra. A kiintegrált tartomány

Mi, a statisztikus fizikában nem a fázistérfogatra vagyunk kíváncsiak, hanem az energiahéjat vizsgáljuk. A multiplicitás analógja tehát a klasszikus statisztikus fizikában

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{\Gamma(E + \delta E) - \Gamma(E)}{h^f} \quad (20)$$

Ebben az egyenletben a számláló az magát a héjat jelenti, a nevező pedig egy cella nagyságát.



6. ábra. A vizsgált héj

Persze a héjon belül sok cella van. Legyen a V térfogatban 1 darab atom! Számoljuk ki rá $\Gamma(E)$ -t.

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} < E$$

Legyen $R^2 = 2mE$.

$$\Gamma(E) = \frac{4\pi}{3}(2mE)^{3/2}V$$

A koordináta integrálja adja a V szorzót a végén, hiszen az mindegy milyen értéket vesz fel, csak az edényen belül legyen. Azért érdekel ennyire a multiplicitás, mert az entrópiával kapcsolatos. Az entrópia definíciója¹⁰:

$$S = k \cdot \ln \Omega(E) \quad (21)$$

$$S = k \cdot \ln \Omega(E, \delta E) \quad (22)$$

A (21), (22) egyenletek a Boltzmann entrópia definíciói! Maga az Ω a mikroszkopikus világhoz tartozik, ehhez konstruáltuk meg a makroszkopikus hozzávalókat. Mitől függ az entrópia?

$$S(E, V, N_1, N_2, \dots)$$

Az összes extenzív állapotjelzőtől. A változók száma egyenlő az összes makroszkopikus szabadsági fokkal. Ebben a felírásban az **entrópia nem más, mint a fundamentális egyenlet**. Tehát, ha tudjuk a rendszer multiplicitását, akkor tudjuk a fundamentális

¹⁰Ez posztulátum!!!

egyenletet, ebből pedig mindent. Ha értjük mi az entrópia, akkor a hőmérsékletet is megértjük,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \tag{23}$$

3. Harmadik előadás

Az előző előadáson felírt entrópia definícióinkban szereplő Ω , azaz a mikroállapotok száma nem kísérletileg hozzáférhető mennyiség. Az Ω -t mindig termodinamikai határesetben kell nézni, hiszen mikrorendszerre nincs értelme. Mi a különbség a (21), (22) egyenletek között? Mindegy, hogy melyik fajtát használjuk, mert a termodinamikai limesz miatt a kettőben csak 1 nagyságrendnyi különbség van, ami a logaritmusban "észrevehetetlen". Vizsgáljunk meg két példát, amivel illusztrálni lehet mit szeretnénk elmondani. Az első legyen ismét az izolált edény, amit középen válaszfal választ el. Az egyik térrészben vákuum van, a másikban gáz. Szedjük ki a válaszfalat. Mi van, ha csak 1 molekula van a rendszerben? A részecske rendelkezésére álló hely így nagyobb lesz. N részecske esetén $\Omega \sim V^N$ növekszik az állapotok száma. A molekulák kinetikus energiája nem változhat, mert lerögzítettük!

A második példánk legyen a termikus kölcsönhatás. Két különböző hőmérsékletű testet összeteszünk, a rendszer pedig legyen a környezettől izolált. Ebben az esetben T_2 -ről¹¹ energia áramlik a T_1 hőmérsékletűre. A termodinamikai entrópia ettől növekedni fog, de mi a helyzet a statisztikus entrópiával? Tudjuk, hogy

$$E_1 + E_2 = E_{összes}$$

Ez az $E_{összes}$ persze rögzített a zártság miatt. Az állapotok száma tehát függjön mondjuk E_1 -től.

$$\Omega(E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_{összes} - E_1)$$

Az entrópia nem az Ω , hanem az $\ln\Omega$, így pedig a rendszer entrópiája a rendszerek entrópiájának összege (7. ábra).

A maximumtól jobbra és balra elhelyezkedő tartományok minek felelnek meg? Vizsgáljuk először a balra lévő tartományt.

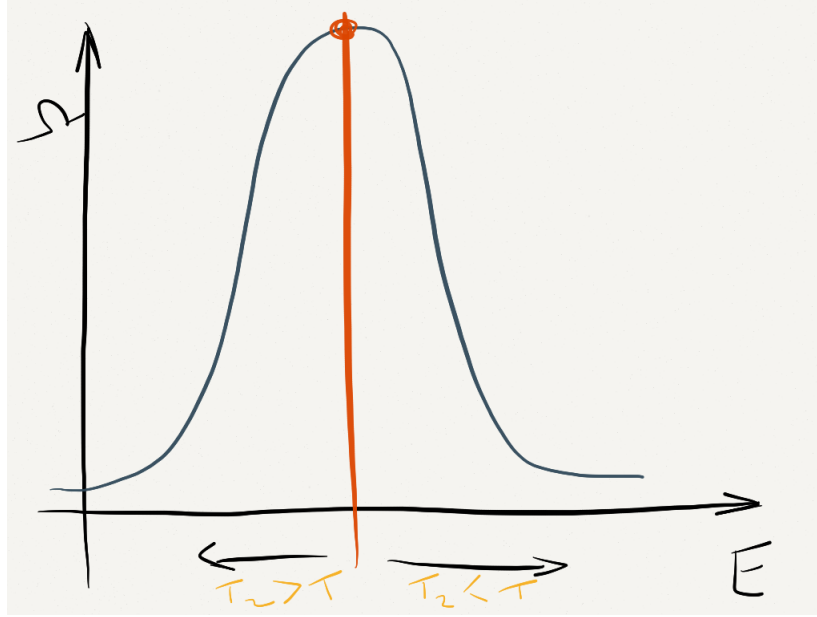
$$\frac{d}{dE_1} \ln\Omega(E_1) > 0$$

$$\frac{d}{dE_1} \ln\Omega_1(E_1) + \frac{d}{dE_1} \ln\Omega_2(E_{összes} - E_1) = \frac{d}{dE_1} \ln\Omega_1(E_1) - \frac{d}{dE_2} \ln\Omega_2(E_{összes} - E_1) > 0$$

$$\frac{d}{dE_1} k \cdot \ln\Omega_1 > \frac{d}{dE_2} k \cdot \ln\Omega_2 \quad (24)$$

Az egyenlőtlenség jobb és bal oldalán álló kifejezések rendre $1/T_1$ és $1/T_2$, valamint a $k \cdot \ln\Omega_1$ az S_1 , $k \cdot \ln\Omega_2$ pedig az S_2 . Pontosan azért volt jó az E_2 szerinti derivált, mert így $1/T_2$ -t kaptuk meg. Mivel a (24)-ből látható, hogy a maximumtól balra $T_2 > T_1$, attól jobbra $T_1 > T_2$, a maximumban pedig a két hőmérséklet megegyezik. Tehát a Boltzmann-féle entrópia is a maximális entrópia felé halad.

¹¹Ami a melegebb test.



7. ábra.

3.1. 1 dimenziós, lineáris, harmonikus oszcillátorok - Einstein modell

Legyen $m \in$ mikroállapotok halmaza

$$m = (n_1, n_2, \dots, n_N)$$

valamint

$$E_m = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = N\hbar\frac{\omega}{2} + \hbar\omega \sum_{i=1}^N n_i \quad (25)$$

Ezeket az adatokat kell megadnunk a modell megadásánál. A (25) egyenlet utolsó részében a bal oldali rész az alapállapot energiájának felel meg, a második részben a szummát pedig nevezzük el M -nek (ami a gerjesztettség). Ha az energiát rögzítjük, azt jelenti, hogy az M -et rögzítjük. Attól, hogy M adott, még van multiplicitás, hiszen az n -ek miatt nagyszámú kombinációja lehet az állapotoknak. Mivel az n -ek nagyon sokan vannak, a rendszer multiplicitása is hatalmas.

$$E = E_0 + M\hbar\omega \quad (26)$$

Hogyan tudunk M golyót N urnában elhelyezni? Ez egy kombinatorikai feladat. Mi csak felírjuk az eredményt, azonban a vizsgán tudni kell a levezetést, illetve a jelentését.

$$\Omega(E) = \frac{(N + M - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (27)$$

A képlet értelmezéséhez térjük át a dobozos probléma helyett arra a meglátásra, hogy a dobozokat falakkal helyettesítjük. Ha eredetileg N urnánk volt, azokat $N-1$ fallal helyettesíteni tudjuk. Lefektetünk néhány egyszerű szabályt. A konfiguráció nem változik két golyó felcserélésére és két fal felcserélésére sem, azonban fal és golyó felcserélésére igen. A képlet számlálóját az összes lehetséges elrendezést jelenti, amivel túlszámoljuk a rendszert. Ezt meg kell szüntetni a nevezőben, azaz levonjuk azokat a helyzeteket, mikor a golyókat cseréltük csak fel (ezt jelenti az $M!$) és mikor a falakat cseréltük fel (ez pedig az $(N-1)!$). A termodinamikai határeset miatt a számlálóban és nevezőben a -1 -eket elhanyagolhatjuk, majd az egésznek a logaritmusát vesszük.

$$\ln \Omega = \ln(N + M)! - \ln M! - \ln N! =$$

A Stirling-formula¹² felhasználásával

$$= (N + M) \ln(N + M) - M \ln M - N \ln N$$

A (26) képletből érdemes kifejezni az

$$M = \frac{E - E_0}{\hbar \omega}$$

és az

$$M + N = \frac{E + E_0}{\hbar \omega}$$

majd ezekkel visszamegyünk az entrópia $S = k \cdot \ln \Omega$ képletébe. Ide beírjuk Ω -t, az azon belül szereplő N -es tagokat pedig átírjuk arra, amit az előbb meghatároztunk. Ha ezzel elkészültünk, az utolsó tagot kihúzzuk (mert a járulékát az első két tagban vesszük figyelembe, mégpedig úgy, hogy a nevezőkben E_0 helyett $2E_0$ -t írunk!). Ebben a felírásban az entrópia $S(E, N)$, azaz nincs térfogat-függés. Ezért **a (28) az entrópiára vonatkozó fundamentális egyenlet.**

$$S = k \cdot \ln \Omega = \frac{k}{\hbar \omega} \left[(E + E_0) \ln \frac{E + E_0}{2E_0} - (E - E_0) \ln \frac{(E - E_0)}{2E_0} \right] = N \cdot s \left(\frac{E}{N} \right) \quad (28)$$

A (28) egyenlet az entrópia extenzív jellegét képviseli. Gyúrjuk meg egy kicsit ezt a fundamentális egyenletet.

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

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

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

¹² $\ln N! \sim N(\ln N - 1)$

$$E = E_0 + \frac{2E_0}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (29)$$

A (29) egyenlet a belső energia. Számítsuk ki ebből a hőkapacitást (megnézni hogy jön ki!).

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = 3Nk \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (30)$$

A (30)-ban szereplő hármas a 3 dimenzió miatt jött be. A hőkapacitás jól mérhető mennyiség. Ez a modell a szigetelők legegyszerűbb modellje.

Dulong-Petit szabály A szigetelő anyagok moláris hőkapacitása $C_m = 3R$. Ez egy univerzális szabály, ami magas hőmérsékleteken jó, de alacsonyon sérül. Többek között ez is egy, a kvantummechanika kialakulásának kísérleti előzménye. A DP szabály az ekvipartíció-tétel közvetlen következménye. Az Einstein modelltől azt várjuk majd el, hogy magas hőmérsékletre majd visszaadja a DP szabályt, alacsony hőmérsékleten pedig megadja az ettől való eltérést. Ezt teljesíti is, csak ehhez ki kell bővíteni három dimenzióra (legyen $N = N_A$).

$$C_m = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = 3R \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (31)$$

Az exponenciális kitevőjében szereplő $\frac{\hbar\omega}{kT}$ kifejezést nevezzük el T_E/T -nek, ebből pedig a $\frac{\hbar\omega}{k}$ kifejezést Einstein-hőmérsékletnek és jelöljük T_E -vel. Ezek után a $\frac{C_m}{3R}$ kifejezésre különböző megállapításokat tehetünk. Ha a hőmérséklet jóval magasabb az Einstein-hőmérsékletnél, akkor sorfejtteni kell a kifejezést és az eredmény 1 lesz. Ha viszont kisebb a T , mint T_E , akkor

$$\left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$$

Ez pedig alacsony hőmérsékleten nullához tart, mert az exponenciális nullához tartás legyőzi a négyzetes végtelent.

A pontos méréseknél kiderül, hogy Einstein túlságosan leegyszerűsítette a képet, a rendszer csatolt modell közelítést igényel. Javítása lett a Debye-modell.

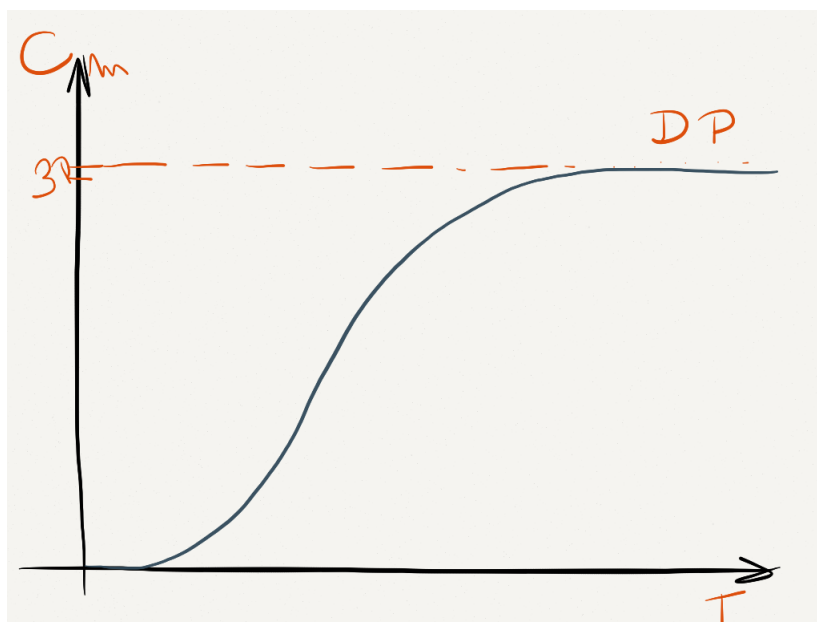
Végezetül nézzük meg az entrópiát, közben pedig térjünk vissza ismét az 1 dimenziós tárgyaláshoz, hiszen úgy egyszerűbb, majd a végén megszorozzuk hárommal. A fentiekből fejezzük ki pár fontos mennyiséget.

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

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

Ezeket behelyettesítve az $S(E, N)$ -be

$$S(T, N) = \frac{k}{\hbar\omega} N\hbar\omega \left[\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \ln \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \ln \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right] \quad (32)$$



8. ábra.

Átalakítva, hogy szebb legyen

$$S(T, N) = Nk \left[1 \cdot \ln \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} + \frac{\hbar\omega}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right] \quad (33)$$

4. Negyedik előadás

Az előadás elején átismételtük az előzőleg megtanult fogalmakat. A múlt órán megismert statisztikus entrópia (22)-es definíciójában szereplő Ω mennyiségben feltűnt egy $E + \delta E$ tag is, ami azon állapotok számát jelenti, melyek $E + \delta E$ között vannak. Azért kezeljük posztulátumként az Ω -t, mert ez nem egy kísérletileg hozzáférhető mennyiség, tehát nem lehet kimérni (ez pedig fontos dolog). Emiatt ezt a képletet nem lehet kísérletileg ellenőrizni. A termodinamikai entrópia elvileg kimérhető. Egy másik fontos megjegyzés, hogy a multiplicitást (Ω) mindig termodinamika határesetben kell figyelnünk.

Folytatjuk, amit a múlt alkalommal félbehagytunk. Világosan kell látni, hogy az entrópia a hőmérséklet függvényében nem fundamentális egyenlet, hiszen az energia függvényében fundamentális. A (33) egyenletet még átírjuk egy másik alakba, hogy jobban lássuk rajta a viselkedését.

$$S(T, N) = Nk \left[\ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} + \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right] \quad (34)$$

Felhasználtunk néhány logaritmikus és algebrai összefüggést. Az utolsó tag pozitív-sága is ebből ered. Ebben az alakban az entrópia már ábrázolható. Ehhez először az alacsony és magas limeszű hőmérsékleteket kell megnézni. Nézzünk meg az S/Nk mennyiséget két határesetben.

- (S/Nk) magas hőmérsékleten

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

Az egyenlőség bal oldalának első tagja a sorfejtésből ered. Mikor jó ez a közelítés? Ha T sokkal nagyobb, mint a T_E .

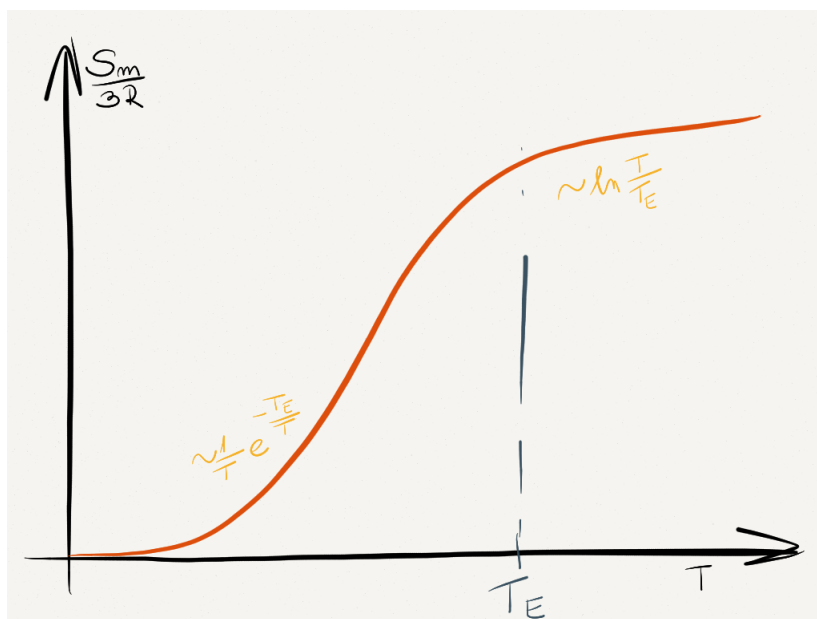
- (S/Nk) alacsony hőmérsékleten (ilyenkor maga az e nagyon kicsi, ezért) az eredmény

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

Ezt sorbafejtjük $x = 0$ körül. Tudván, hogy $\ln(1 - x) = -x + \dots$

$$\approx e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} + \frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{T_E}{T}} + \frac{T_E}{T} e^{-\frac{T_E}{T}} \quad (35)$$

Tehát magas hőmérsékleten egy logaritmus, alacsonyon pedig egy kicsit bonyolultabb (35). Maga a logaritmus függvény pusztán a klasszikus tárgyalás eredménye, hiszen ha csak a klasszikus tárgyalásmódot használnák, csak ez lenne, ami egy bizonyos ponton negatívvá válna. Alapvetően a statisztikus fizikai entrópia pozitív definit, úgyhogy ez az eredmény, hogy az entrópia negatívba menne klasszikusan, az csak klasszikus defektus. A statisztikus fizika pozitív definit entrópiát definiál, ami nem lehet negatív. Tehát csak azt lehet várni, hogy olyan hőmérsékletekre, melyek sokkal nagyobbak mint a T_E , **csak ott érvényes** a klasszikus közelítés!



9. ábra. A moláris entrópia hőmérsékletfüggése

Az entrópiát kvalitatíve a rendezetlenség mértékének nevezzük, ebből pedig várható, hogy a hőmérséklet növekedésével ennek is nőnie kell. Kvantitatíve csináljuk a következőt:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (36)$$

A hőkapacitás pozitív definit (ez nem is lehetne másképp), szóval ez is igazolja azt, hogy az entrópiának monoton nőnie kell. Valójában a Boltzmann-féle kifejezés elég lenne ahhoz, hogy felépítsük az egész termodinamikát, mégis segítségül hívjuk a valószínűségszámítást. Igazából már meg is tettük, akkor jött be, mikor a mikroszkopikus állapotokhoz egy valószínűséget rendeltünk; azt mondjuk, hogy van valamilyen eloszlásuk. Nézzük meg ezt pontosabban.

4.1. Valószínűségszámítás

Definiáljuk a következőt:

$$P_m \quad (37)$$

Legyen ez a mikroállapotokon értelmezett valószínűség (ne feledjük, hogy m -el a mikroállapotot jelöltük). Hogy értsük ezt? Legyen egy makroszkopikus rendszerünk, ami egyensúlyban van. Ehhez a rendszerhez tartozik a mikroállapotok egy halmaza. Ha ez a rendszer zárt, akkor a mikroállapotok halmaza az adott energiával rendelkező mikroállapotok. Ha egy hőtartályhoz kapcsolódik a rendszer, akkor ide tartozik minden mikroállapot, ami egy adott térfogathoz és részecskeszámhoz tartozik. Tehát a mikroállapotok halmazát tekintjük a valószínűség alaphalmazának. Milyen fizikai fogalom lehet a mikroállapot valószínűsége?

A gázokban (is) a mikroállapotok folyamatosan változnak, átmennek egymásba, ütköznek, stb. Van tehát egy véletlenszerű bolyongás a mikroállapotok halmazán belül. Szemléltessük ezt úgy, hogy $m_1 \rightarrow m_2 \rightarrow m_3$ véletlen bolyongás. Ennek a bolyongásnak determinisztikus szabályai vannak. Legyen

$$P_m$$

a meglátogatás valószínűsége. Megnézzük, hogy a kiszemelt mikroállapotot hányszor látogatja meg a bolyongás során a rendszer.

$$P_m \equiv \frac{N_m}{N_{\text{össz.}}} \quad (38)$$

Természetesen azt elvárjuk, hogy a valószínűség egyre normált legyen!

$$\sum_m P_m = 1 \quad (39)$$

A belső energiát (abban a pillanatban, hogy nem zárt a rendszer), az energia átlagának képzeljük. Az általánosság kedvéért beszéljünk az A_m fizikai mennyiségéről, ami lehet a mikroállapotok energiája, de bármi más is. Az A_m átlaga

$$\bar{A} = \frac{A_{m1} + A_{m2} + \dots + A_{mn}}{N_{\text{össz.}}} = \frac{\sum_m N_m A_m}{N_{\text{össz.}}} = \sum_m P_m A_m \quad (40)$$

Lényegében a mennyiséget súlyozzuk a valószínűséggel, majd az egész valószínűségi halmazra összegezzük. Egy fluktuáló rendszer termodinamikai mennyiségének az átlagot kell tekinteni minden tekintetben. Szükségünk lesz még a szórásra is, vezessük be ezt is. A szórás nem más, mint az átlagtól való eltérés nagysága.

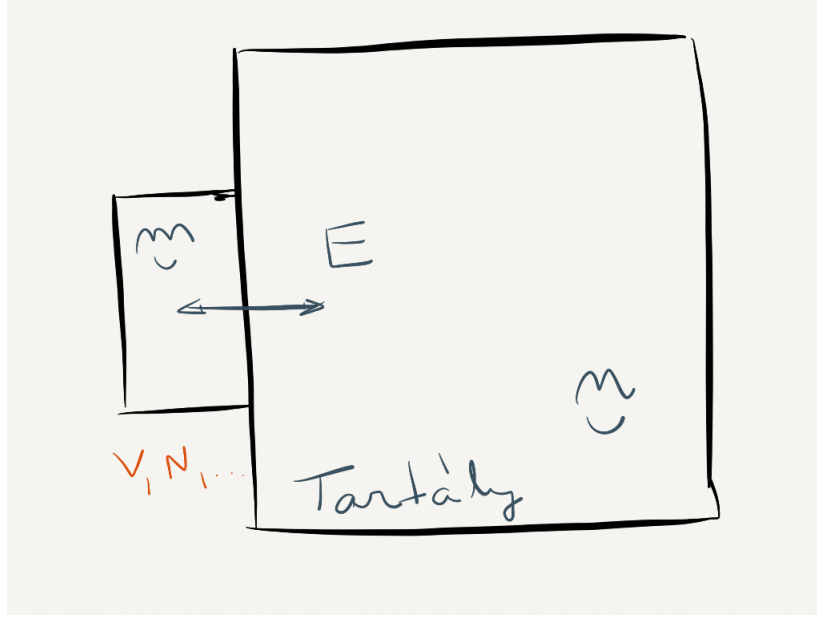
$$\sigma_A^2 = \langle (A - \bar{A})^2 \rangle = \sum_m (A_m - \bar{A})^2 P_m = \bar{A}^2 - 2\bar{A} \cdot \bar{A} + \bar{A}^2 \cdot 1 = \bar{A}^2 - \bar{A}^2$$

Amit felírtunk, az szórás négyzet, ebből gyököt kell vonni, hogy szórást kapjunk.

4.2. Egyenlő valószínűségek elve

Ha igaz, hogy az $E, V, N, \dots$ rögzített értékek, akkor P_m állandó. Az ilyen rendszerekben a mikroállapotok eloszlása állandó, mégpedig $\frac{1}{\Omega(E, N, V)}$ -vel egyenlő. Ezt az eloszlást nevezik mikrokanonikus eloszlásnak. Az állapottérben egy hiperfelületen, pontosabban egy E és δE között elhelyezkedő héjon barangolunk azonos valószínűséggel. Persze a valóságban ez nem igaz, mindig van hely, amit a rendszer nem látogat meg.

Ergodicitás A rendszer ergodikus, ha a fázistér rendelkezésre álló részét az egyenlő valószínűségek elve szerint bebarangolja a rendszer. A nem ergodikus rendszer csak egy adott tartományon mozog.



10. ábra. A vizsgált összeállítás

4.3. Hőtartállyal kapcsolatban álló rendszer = kanonikus rendszer

Legyen m a rendszer mikroállapotainak száma, n pedig a tartály mikroállapotainak száma. Az egész összeállítás a környezettől izolálva van.

$$E_m + E'_n = E_0$$

Az aposztróffal a tartály jellemzőit jelölöm! Az E_0 tehát rögzített E'_n és E_m különféle módon oszolhat meg a tartály és rendszer között. Figyeljük a közös rendszert (m, n) , amire a mikroállapotok egyformán valószínűek¹³! Az (m, n) a tartály és rendszer együttes mikroállapota. Arra hajtunk, hogy kitaláljuk P_m -et. Nézzünk meg egy kiszemelt mikroállapotot és ehhez lehetséges tartály állapotot. Egy adott m -hez tartozhat $n_1, n_2, \dots$ állapot. Azzal, hogy m -et rögzítettük, rögzítve lesz a tartály energiája is, az Ω' pedig a tartály állapotainak számát adja.

$$\Omega'(E_0 - E_m) \quad (41)$$

Ha megnéznénk egy másik rögzített állapotot, arra jutnánk, hogy $\Omega'(E_0 - E_m)$.

Így pedig felírható, hogy

$$P_m \approx \Omega'$$

Most vegyük elő a Q-val jelölt mondatot. Megjegyzendő, hogy az a feltétel nagyon fontos, mert így jön ki az eredmény P_m -re. Használjuk ki azt, hogy $E \ll E_0$, azaz valóban hőtartállyal van dolgunk. Átlépünk az arányosságból egyenlőségbe, ezért beveszünk valami konstanst

$$\ln P_m = konst + \ln \Omega'(E_0 - E_m) \quad (42)$$

¹³Ezt a mondatot jelöljük meg egy Q-val

Itt most megszakítom az egyenlet menetét, mert idekommentelek kicsit. Az $\ln\Omega'(E_0 - E_m)$ részt Taylor-sorba fejtjük. Nem más ez, mint $\ln\Omega'(E_0) + \frac{d\ln\Omega'}{dE'}|_{E'=E_0} \cdot (-E_m)$. Ez azt jelenti, hogy a teljes összeállítás minden energiája a tartályban van, ami amúgy nem is meglepő, hiszen a rendszert lényegében elhanyagoltuk a tartály mellett. Fejezzük be, amit az előbb félbehagytunk.

$$\ln P_m = \tilde{konst} - E_m \frac{d\ln\Omega'}{dE'}|_{E'=E_0} \quad (43)$$

A tildés konstans azt akarja jelenteni, hogy benne van a Taylorból származó konstans is, ezek minket egyébként sem érdekelnek. Ha bővítjük az egyenlet utolsó tagját k -val, akkor átalakítható. E_m -et persze így le kell osztani k -val, valamint $k\ln\Omega' = S'(E')$ és tudjuk, hogy $\frac{dS'(E')}{dE'} = \frac{1}{T'}$ nem más, mint a tartály hőmérsékletének reciproka, ahol igazából a vesszőt el is lehet hanyagolni, hiszen a tartály hőmérséklete meghatározza a rendszer hőmérsékletét. Végezetül írjuk fel a végeredményt (e -ra emeltük az egyenletet)

$$P_m \approx e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (44)$$

A rendszer mikroállapotának relatív gyakorisága már nem egy konstans. A hőmérséklet itt a mikroállapotok eloszlásának egy paramétere.

$$\sum_m P_m = 1$$

$$P_m \equiv \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (45)$$

Ezzel pedig bevezetjük az állapotösszeget, ami

$$Z \equiv \sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (46)$$

Végezetül jegyezzük meg, mitől függ az állapotösszeg, $Z(T, V, N, \dots)$.

5. Ötödik előadás

Az előző előadáson a kanonikus rendszerrel foglalkoztunk, melyben megállapítottuk, hogy

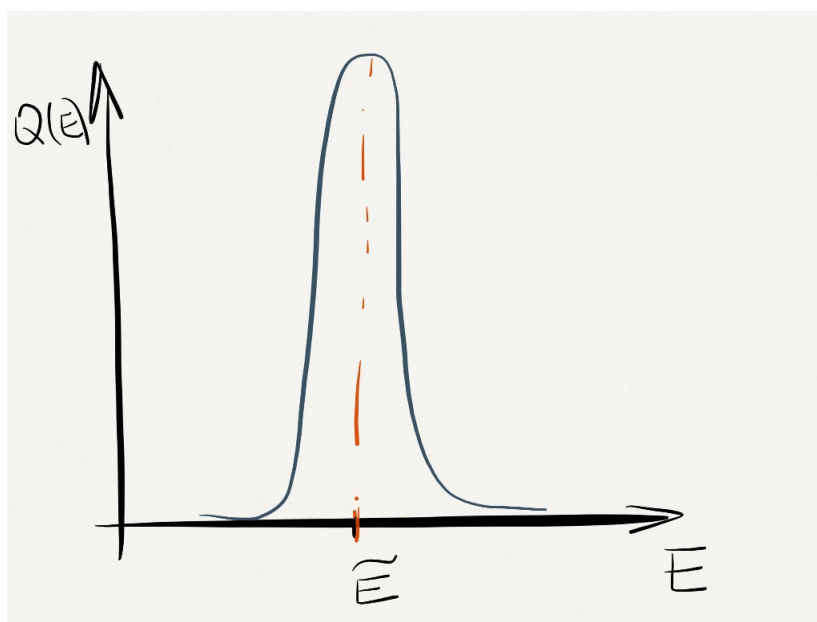
$$P_m \approx e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

Az előző előadáson felhasznált Taylor-sorfejtéshez hozzátesszük, hogy az $\ln \Omega'(E - E_m)$ -et egy $f(E_m)$ függvénynek tekintettük és úgy fejtettük sorba.

A másik megjegyzés, hogy ha 2 állapotunk van, és $m \neq m'$, de $E_m = E_{m'}$, akkor $P_m = P_{m'}$. Természetesen, ha $m = m'$, az egész nem igaz. Nem szabad összekeverni a mikroállapot valószínűségét az energia valószínűségével! Nézzük most azt, hogy egy kiszemelt energiát mikor látogat meg a rendszer. Ez sok mikroállapottal megvalósulhat. Legyen Q az energia eloszlása¹⁴.

$$Q(E) \approx \Omega(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (47)$$

Az omega monoton nő, az exponenciális pedig monoton csökken, a kettő szorzata pedig valami maximummal rendelkező függvény lesz.



11. ábra.

¹⁴Ennek a Q -nak semmi köze nincs az előző előadáson használt Q -jelöléshez, az csak egy előadásnyi erejű kölcsönvétel volt az ABC-ből.

Az $\tilde{E}$ a tipikus, vagy legvalószínűbb energia. Termodinamikai határesetben ez egy nagyon éles görbe, egy túske. Ha a görbe nem szimmetrikus, akkor a maximum helye nem biztos, hogy egybeesik az átlagenergiával. (Így definiáltuk a belső energiát anno.) Pontosan a termodinamikai határeset biztosítja azt, hogy ezek egybeessenek. Tehát TDIN limeszben $\tilde{E} = \overline{E}$.

$$\frac{d}{dE} \ln Q(E)|_{E=\tilde{E}} = 0 \iff \frac{d}{dE} \ln \Omega(E) - \frac{1}{kT}|_{E=\tilde{E}} = 0 \quad (48)$$

Vegyük észre, hogy ha kibővítjük (48) egyenlet omegás részét k -val, akkor pont az entrópiát kapjuk, aminek energia szerinti deriváltja az $\tilde{E}$ helyen kiértékelve pontosan $\frac{1}{T}$. Ez kell, hogy teljesüljön, másképp nem igaz a fenti egyenlőség. Nagyon fontos tehát az $E = \tilde{E}$ feltétel. A rendszer entrópiájának a deriváltja akkor lesz $\frac{1}{T}$, ha az $\tilde{E}$ helyen értékelünk ki. A kifejezés ilyenkor adja a tipikus energiát, ami TDIN limeszben az átlagenergiával egyenlő.

5.1. Kanonikus tárgyalásmód alkalmazása

5.1.1. Einstein modell

A mikroállapotok megadása.

$$m \leftrightarrow (n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (49)$$

A mikrokanonikus tárgyalásmódban a zárt rendszerben fix volt az energia, ezt az n kvantumszámok rögzítettségével értük el.

$$M = \sum_{i=1}^N n_i$$

Erről itt nem beszélhetünk! Ebben más ez a tárgyalásmód, mint a mikrokanonikus leírás. Ami a $Q(E)$ maximumától messze van, a TDIN határesetben úgylis elhanyagolódik.

$$E_m = \sum_{i=1}^N \hbar \omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (50)$$

Azért nevezzük Einstein-modellnek, mert az ω ugyanaz mindenre. Nézzük meg mi a helyzet az állapotösszeggel!

$$Z = \sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}} = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (51)$$

Bevezettük az $\frac{1}{kT} = \beta$ jelölést. Alkalmazzuk ezt a modellünkre. Az m -re való összegzés N darab szummát jelent

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \sum_{i=1}^N (n_i + 1/2)} \quad (52)$$

Az exponenciális szorzat alakba írható, ha végigfuttatjuk az n_i -ket, majd minden szorzó tényező kivihető a neki megfelelő szummázás elé. Ezt végiszámolva azt kapjuk, hogy

$$\zeta = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \quad (53)$$

Így, hogy ezt az összeget elneveztük zétának, az állapotösszeg

$$z = \zeta^N \quad (54)$$

Termodinamikai kitérő Az entrópiára vonatkoztatott fundamentális egyenlet

$$S(U, V, N) \quad (55)$$

Ezzel egyenértékű a

$$U(S, V, N) \quad (56)$$

ami szintén fundamentális egyenlet, ami felírható differenciális alakban is.

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (57)$$

A szabadenergia

$$F = U - TS \quad (58)$$

Erre is tudunk fundamentális egyenletet, $F(T, V, N)$. Pontosan ezt keressük. Emiatt muszáj lesz a *Legendre transzformációhoz* folyamodni, mert egyébként nem tudunk mit kezdeni. U helyett az F -et tekintjük és kicseréljük az S -et T -re. Ki kell tehát cserélni a független változót is, meg a függőt is.

$$F = U - TS(+)\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad (59)$$

Így már jó lesz. Tudjuk, hogy $F = U - TS$, induljunk ki ebből.

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT \quad (60)$$

Ebből következik, hogy

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

Azért hajazunk a szabadenergiára, mert ha ez megvan, ismét vége a statisztikus fizikának, minden mást egyszerű termodinamikával ki lehet számolni. A szabadenergiának tudnia kell egy differenciálegyenletet.

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (61)$$

Ez a Helmholtz-egyenlet!

A belső energiáról is elmondható, hogy egy átlagenergia!

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

köztes lépések: $\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_m (-E_m) e^{-\beta E_m}$, valamint, mivel $\frac{1}{kT} = \beta \Rightarrow \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2}$

$$= -\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Most pedig tegyük a Helmholtz-egyenletbe a szabadenergiát, majd az megmutatja nekünk, jó-e az egyenlet? Definiáljuk F -et!

$$F \equiv -kT \ln Z \quad (62)$$

Így a Helmholtz-egyenlet jobb oldala $-kT \ln Z$, ami megegyezik a balal, szóval jók voltunk! Az egész arra ment ki, hogy észrevegyük, a **szabadenergia viszont nem egy átlag**. Benne van az entrópia is, tehát nem egy mikroszkopikus fogalom, nem az átlagot jelenti. Átlag csak az lehetne, aminek van mikroszkopikus megfelelője. Minden, ami az entrópiával kapcsolatos, átlagként definiálhatatlan.

Mi a teendő, ha van egy vizsgálandó modellünk? Hogy kell eljárni?

- Állapotösszeg
- Szabadenergia
- Fundamentális egyenlet
- Ebből már minden megvan

Az entrópia kiszámolására két módszerünk van a kanonikus tárgyalásmódban. Az egyik az $F = U - TS$ -ből levezethető $S = \frac{U-F}{T}$, a másik pedig az

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \longrightarrow S(T, V, N) \quad (63)$$

A két egyenlet ekvivalenciáját a Helmholtz-egyenlet biztosítja. Mi a (63) egyenletet fogjuk használni, nézzük azonban meg az előzőt kicsit.

$$S = \frac{1}{T} \left[\sum_m E_m P_m + kT \ln z \sum_m P_m \right] =$$

A] előtt szereplő $\sum_m P_m$ csak matematikai húzás, értéke 1. Folytassuk az egyenletet.

$$= -k \left[\sum_m \left[\left(-\frac{E_m}{kT} - \ln z \right) P_m \right] \right]$$

A zárójelben szereplő $\left(-\frac{E_m}{kT} - \ln z \right)$ nem más, mint $\ln P_m$. Ezzel pedig

$$S = -k \sum_m P_m \cdot \ln P_m \quad (64)$$

A (64) egyenlet azért jó, mert ezt az entrópia kifejezést nem csak kanonikus tárgyalásmódban lehet használni. Ezt nevezzük *Neumann-entrópiának*¹⁵.

$$P_m = \frac{1}{\Omega}$$

$$S = -k \sum_m \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \cdot \ln \Omega \quad (65)$$

Ez pedig a Boltzmann-entrópia (a Neumann-féle kifejezés zárt rendszerre visszaadja a Boltzmann-entrópiát).

¹⁵Ezen a kifejezésen látszik, hogy az entrópia pozitív definit mennyiség, hiszen mivel P_m egy nulla és egy közé eső szám, annak a logaritmusa biztos kisebb, mint nulla, ám a kifejezésben ez megszoródik egy $-k$ -val is, ami miatt biztos, hogy egy nullánál nagyobb számot kapunk.

6. Hatodik előadás

Írjuk fel az előző előadás végkövetkeztetéseit:

$$F = -kT \ln z \quad (66)$$

Ne feledjük el, hogy ez fundamentális egyenlet. Valamint

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \quad (67)$$

Jegyezzük meg továbbá, hogy a kanonikus tárgyalásmód alapja az állapotösszeg - mindig ezt kell megkeresni.

Térjünk vissza az Einstein-modellhez. A mikroállapotok definiálása

$$m : (n_1, n_2, \dots, n_N)$$

valamint

$$E_m = \hbar\omega \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

Az összegzést független oszcillátorokra kell elvégezni. Az ilyen rendszerek állapotegyenlete $z = \zeta^N$ -re bontható, ahol N a független oszcillátorok száma (figyelem, hogy ez miért így van, azt a vizsgán be kell tudni látni!). Nézzük most egyetlen oszcillátorra

$$\zeta = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \quad (68)$$

Innentől már csak egy oszcillátor mikroállapotaira kell összegezni!

$$= e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n$$

Ez egy mértani sor, ami konvergens, hiszen a kvóciens abszolút értéke kisebb, mint egy. Folytassuk a számolást

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

A szabadenergiára pedig a

$$F = -kTN \ln \zeta = NkT \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right] = F(T, N) \quad (69)$$

egyenlet adódik. Mivel az N extenzív, csak így szerepelhet a képletben. $(F(T, \lambda N)) = \lambda F(T, N) \Rightarrow F \sim N$.

A mikrokanonikus és kanonikus tárgyalásmód eredményei csak akkor egyeznek meg, ha termodinamikai határesetet veszünk. Ez a limesz nagyon fontos, mert bár meg van

engedve az energiafluktuáció (a hőtartály miatt), az annyira picike, hogy nem is vesszük figyelembe.

Ebben az esetben is kiszámolhatjuk az $S(T)$ -t és azt tapasztaljuk majd, hogy ugyanaz, mint a mikrokanonikus tárgyalásmódnál volt!

$$\begin{aligned} S(T) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N = Nk \left\{ -\ln \left[2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right] + T \frac{\cosh \dots}{\sinh \dots} \frac{\hbar\omega}{2kT^2} \right\} = \\ &= Nk \left\{ -\ln \left[2 \sinh \beta \frac{\hbar\omega}{2} \right] + \frac{\beta\hbar\omega}{2} \cdot \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right\} = \end{aligned}$$

Most pedig felírjuk a *szinusz hiperbolikus* és *kotangens hiperbolikus* függvényt exponenciális alakban, majd ezzel visszahelyettesítünk a képletbe, kicsit egyszerűsítünk és eljutunk a végső alakig, mely

$$Nk \left\{ -\ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} - \frac{\beta\hbar\omega}{2} \left[1 - \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right] \right\}$$

Nem számoltuk végig, de ha megtettük volna, akkor látnánk, hogy a várt eredményhez vezet. Itt nem használtuk a termodinamikai határértéket, de a mikrokanonikusan igen, hiszen ott másképp ki sem jöttek volna az eredmények.

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta^N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right] = \\ &= N \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \frac{\hbar\omega}{2} = \end{aligned}$$

Itt $N \frac{\hbar\omega}{2}$ az alapállapot energiája (E_0), ezzel pedig

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

Ebből a hőkapacitás már ugyanúgy következik, mint a mikrokanonikus tárgyalásmódnál. Természetesen a Dulong-Petit szabály és az attól való eltérés ugyanúgy életben van.

6.1. Einstein modell-klasszikus tárgyalásmód

Hogy jellemezni tudjuk a rendszert, meg kell adnunk a mikroállapotot (ehhez persze azt is, hogy az itt mit jelent), valamint a Hamilton függvényt.

A klasszikus fizikában a mikroállapotok pontok a fázistérben.

$$f = N$$

$$m := (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

A fázistér tehát $2N$ dimenziós. Az időfejlődés során a mikroállapot (ami a fázistérben egy pont, ahogy mondtuk) leír egy trajektóriát. Ahhoz, hogy a modellt egyértelműen definiálni tudjuk, meg kell adnunk a Hamilton függvényt.

$$H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) \quad (70)$$

A Hamilton függvényben szereplő $m\omega^2$ -et nevezhetjük D -nek is. Az állapotösszeg

$$z = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (71)$$

A (71) kifejezés szimbolikus, minden esetben használható. Mindig ebből kell kiindulni és kihámozni belőle az adott modellhez illeszkedőt.

$$z = \sum_m e^{-\beta E_m} = \frac{1}{h^f} \int \dots \int dq_1, \dots, dq_N, dp_1, \dots, dp_N e^{-\beta H} \quad (72)$$

A Boltzmann-faktor felírható az egy oszcillátor Boltzmann-faktorok szorzataként. A (72) képletben szereplő $\frac{1}{h^f}$ a fáziscella diszkretizálásából ered. Az integrálok közti $\dots$ a $2N$ darab integrálást kívánja jelölni. Ezek mind visszavezethetők az egyrészecske állapotösszegére.

$$z = \zeta^N \quad (73)$$

Ahol

$$\zeta := \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right)} \quad (74)$$

A q szerinti integrál a q^2 miatt kiterjeszthető az egész térre (plusz-, mínusz végtelen), hiszen ez olyan gyorsan lecseng, hogy nem származik nagy hiba belőle. Nyaggassuk egy kicsit tovább a (74)-et.

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

Itt pedig a két zárójelben szereplő rész két Gauss-integrállal egyenlő, melyek értékét behelyettesítve és kicsit kiegyszerűsítve (vizsgára tudni hogy működnek a Gauss-integrálok!)

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

A szabadenergia fundamentális egyenlete

$$F = -kT \ln \zeta^N = -NkT \ln \frac{kT}{h\omega} \quad (75)$$

Az entrópiára

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\ln \frac{kT}{\hbar\omega} + 1 \right] \quad (76)$$

Azt is tudjuk, hogy $\frac{k}{\hbar\omega} = \frac{1}{T_E}$, azaz az Einstein-hőmérséklet reciproka. A belső energiára pedig

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\beta \hbar \omega} = N \frac{1}{\beta} = NkT \quad (77)$$

Ez pedig az ekvipartíció tétele.

A klasszikus tárgyalásmódban az ekvipartíció tétele minden hőmérsékleten érvényes, nem csak magas hőmérsékleteken. Ebben a tárgyalásmódban a hőkapacitásra a Dulong-Petit szabályt kapjuk, legyünk bármilyen hőmérsékleten. Ez a szabály úgy, ahogy van, az ekvipartíció tételének az alkalmazása, ami a klasszikus fizikai tárgyalásmódhoz kötött.

Ha a klasszikus leírás már nem tükrözi a valóságot, a kvantummechanika használandó, hiszen az magasabb rendű. A kvantummechanikai leírás magas hőmérsékletű limeszben belesimul a klasszikus fizika logaritmusaiba.

A klasszikus statisztikus fizika entrópiájába ott jött be a Planck állandó, hogy ezt választottuk a fáziscella méretének, tehát a mi önkényes választásunkból ered. Ennek értelmében ez az entrópiafogalom nem abszolút, hiszen a konstans megváltoztatásával akár negatív is lehetne. Azért választjuk pont a Planck állandót, hogy a kvantummechanikai határértékek működjenek.

6.2. Ideális gáz klasszikus tárgyalásmódban (1 atomos nemesgáz)

Azért ideális, mert nincs kölcsönhatás a molekulák között. Előszeretettel használjuk ezt a modellt, hiszen a körülöttünk lévő gázok nagyonis ilyennek tekinthetők. A modell megadása itt is a mikroállapot és Hamilton függvény megadásával történik.

$$f = 3N$$

azaz a fázistér $6N$ dimenziós (hiszen $\dim = 2f$). A mikroállapot (fázistérbeli pont)

$$m := (q_{1x}, q_{1y}, q_{1z}, q_{2x}, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x})$$

A Hamilton függvény (ami lényegében a fázistéren értelmezett energia)

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (78)$$

Ez a p_i^2 persze szétírható a koordináták szerint $p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$. Potenciális energia nincs¹⁶, a kölcsönhatásit pedig elhanyagoljuk, hiszen ideális gáz modellben vagyunk. Pontosan az ideális közelítés teszi analitikusan kiszámolhatóvá a rendszert.

$$z = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots (6N) \dots \int dq_{1x} \dots dp_{1x} \dots dq_{Nz} e^{-\beta H}$$

¹⁶Tulajdonképpen van potenciál, az edény fala, hiszen az edény térfogatában nulla, a falon pedig van egy ugrás a végtelenbe. Ez majd az integrálloknál vesszük figyelembe.

Ez az egyenlet szintén szorzatalakra írható, amiből rájövünk, hogy

$$z = \zeta^N$$

tehát az állapotösszeg szintén az egyrészeecske állapotösszegek szorzatából áll elő, ahol

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

a térfogatra kiintegrálhatunk, mert azt nem tartalmazza az integrandus, így pedig

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

7. Hetedik előadás

7.1. 1 atomos ideális gáz

A rendszert a Hamilton-függvénnyel definiáljuk

$$H(q; p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} \quad (79)$$

potenciális energia pedig nincsen! Az állapotösszeg itt is

$$z = \zeta^N$$

ahol

$$\zeta = \frac{1}{h^3} V \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (80)$$

Persze a (80) egybeletben is, az exponenciálisban szereplő p^2 is $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ ként írható! Ezt az egyenletet kétféle képpen lehet megoldani. Az első, hogy impulzustérben bevezetett polárkoordinátákkal próbálkozunk, de mi nem ezt használjuk. A második módszer, hogy szintén az impulzus térben dolgozunk, de Descartes koordinátákban. Ekkor

$$\int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}}$$

Ezek az integrálok pedig ismét Gauss-típusúak, melyek végeredménye

$$((2\pi mkT)^{1/2})^3$$

Így pedig eljutunk (80) végeredményéhez, ami

$$\xi = V \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (81)$$

Azért lett a zárójelben négyzetben a h , mert behoztuk a $3/2$ alá. Bevezettünk egy új jelölést, ami $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$. Nem más ez, mint a hőmérsékleti hullámhossz. Mértékegysége méter, hiszen a Planck-állandó hatás dimenziójú, tehát energia*idő (vagy impulzus*hely). A hőmérsékleti hullámhossz a nemesgáz atomok hőmérsékleti mozgásához tartozó de Broglie hullámhossz.

7.2. Termodinamikai apparátus

Nézzük meg a nemesgáz belső energiáját. Mit várunk ettől? Azt, hogy $N \cdot 3/2 kT$ legyen.

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = -N(-3/2) \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} NkT \quad (82)$$

Itt azt használtuk, hogy

$$\zeta = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$\lambda_T \sim \beta^{1/2}$$

$$\zeta \sim \beta^{-3/2}$$

Elég az arányosság, mert $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m}}\beta^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \lambda_T = -\frac{1}{2}\frac{1}{\beta}$. Rendben van, az jött ki, amit vártunk. Most nézzük meg a fundamentális egyenletet. Hogy definiáljuk ezt?

$$F(T, V, N)$$

Könnyű megjegyezni, mert a kanonikus tárgyalásmódban pont ezeket szögezzük le. Szabadenergia a kanonikus tárgyalásmódban:

$$-kT \ln z = -NkT \ln \zeta = NkT \cdot \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m kT} - \ln V \right\} \quad (83)$$

A (83) összefüggés fontos! Úgy jött ki az eredmény, hogy a $\zeta = \frac{V}{\lambda_T^3}$ összefüggést a logaritmusban szétszedtük. A nevező miatt kijön egy mínusz, ami a kapcsos zárójelben pozitívvá teszi a dolgokat és megmarad még az $\ln V$, ami pozitív lenne, de mivel $-kT \ln z$ -ről van szó, az negatív lesz. Valami baj van ezzel az F függvénnyel, hiszen extenzív jelzők szerepelnek benne, ezért ha mondjuk harmadolnám a V -t és N -t, akkor az egész F -nek harmadolódnia kellene. Tehát egy homogén, elsőrendű függvény kelle legyen, de az $\ln V$ miatt ez a tulajdonság nincs meg. A homogén elsőrendű függvényekre

$$F(T, \lambda N, \lambda V) = \lambda F(T, V, N)$$

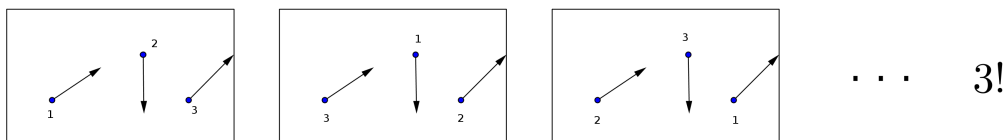
Ez most nem igaz. Ebből következik a keveredési entrópia anomáliája. Gibbs jött rá erre elsőként és megpróbálta megkövetelni a függvényre, hogy teljesítse az extenzivitás követelményét. Nézzük mit kötött ki Gibbs?

Legyen a logaritmusban $\ln V$ helyett egy $\ln \frac{V}{N}$, akkor már oké, mert V és N is szorozódik a lambdával, emiatt az kiegyeszerősödik. Ennek érdekében írjuk át az állapotösszeget.

$$z = \frac{1}{N!} \zeta^N \rightarrow F = -kT \ln z = -NkT \ln \zeta + kT \ln N!$$

Az utolsó tag pedig a Stirling-formula felhasználásával $N(\ln N - 1)$, amivel a problémás $-\ln V$ helyett $(\ln N/V - 1)$ lett, ami már jó! A -1 , ami bejött, nem okoz sok gondot.

Most nézzük meg mi értelme van annak, hogy bejön ez az $\frac{1}{N!}$? Arról van szó, hogy nem akarjuk különböző állapotoknak tekinteni az olyan állapotokat, melyekben csak a részecske cserélődött meg, de minden más ugyanaz.



12. ábra. A kijavítandó hiba

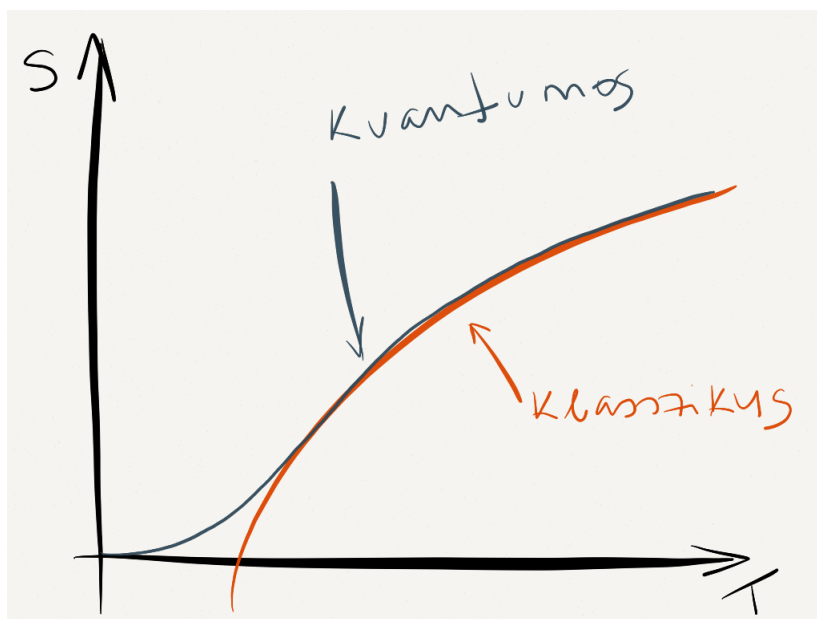
A klasszikus fizikában a részecskék megkülönböztethetők. Egy mikroállapotot úgy tudunk megadni, hogy az összes részecskére megadjuk a helyet és az impulzust. Az $\frac{1}{N!}$ azt javítja ki, hogy túlszámoljuk magunkat, hiszen a kvantummechanikában az azonos részecskék megkülönböztethetetlenek. Mivel a kvantummechanika magasabb rendű elmélet a klasszikus mechanikánál, attól, hogy elmegyünk vele a klasszikusba (határértékben, hiszen a kvantummecha határértéke a klasszikus) a szimmetria még nem szűnhet meg.

Úgy tűnik ezt a hibát már teljesen kijavítottuk. Vagy mégsem? Gondoljuk bele mi van akkor, ha mondjuk minden részecske azonos helyen található! Ilyenkor az $N!$ -al való leosztás nem jó, ebben a helyzetben elrontjuk vele az eredményeinket! Ezért mondjuk azt, hogy magas hőmérsékleten kell vizsgálni ezeket a rendszereket, hiszen a klasszikus gázra nagy T -n szinte nulla valószínűségű, hogy akár két részecskéje is egy helyen legyen egy adott pillanatban.

Az $1/N!$ tehát a kvantummechanika figyelembe vétele a klasszikus limeszben. Ezentúl minden klasszikus rendszerhez odaírjuk ezt! Az Einstein modellnél azért nem kellett használnunk ezt az osztást, mert a klasszikus oszcillátorok különböző helyeken rezegnek, ami miatt nem tekinthetők azonos részecskéknek. Emiatt a hullámfüggvényük egyszerű szorzatfüggvényként írható. Az oszcillátor rendszer tehát már eleve, kvantummechanikailag is megkülönböztethető! A következő pontban nézzük meg az entrópiát!

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ -\frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi n k T} + \frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} \right\} = S(T, V, N) \quad (84)$$

Vegyük észre a logaritmikus hőmérsékletfüggést! A Planck állandó a fáziscellánál jött be!



13. ábra. Az entrópia hőmérsékletfüggése

Ha nem a h -t vezettük volna be ott, akkor a klasszikus entrópia függvénye egy konstanssal lenne eltolva. Ez abban nyilvánulna meg, hogy máshol lenne a T tengelymetszete, azaz fel-le irányba elmozdulna az egész. Ebben az esetben a kvantumos tárgyalásmód abszolút entrópiája nem simulna bele a klasszikusba. Ezt a tulajdonságot pontosan a h szolgáltatja. Ne feledjük, hogy az entrópiát a kvantumfizika teszi abszolúttá, pozitív definné. Menjünk tovább, számítsuk ki a nyomást!

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = NkT \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow pV = NkT \quad (85)$$

A kémiai potenciál (μ) a harmadik intenzív állapotjelző. Többkomponensű rendszer kémiai egyensúlyát fogalmazzák meg vele.

$$\frac{\partial F}{\partial N} = kT \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi mkT} + \ln \frac{N}{V} - 1 + 1 \right\} = \mu(T, N/V) \quad (86)$$

A $\frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi mkT}$ mennyiség nem más, mint az $\ln \lambda_T^3$, az N/V pedig a részecskesűrűség. Az intenzív állapotjelzők tipikusan 2 mennyiségtől függenek az egykomponensű rendszerekben. Érdekelne minket még a $\mu(T, p)$ is. A $N/V = p/kT$ összefüggés felhasználásával

$$\mu(T, p) = kT \ln p + kT[\dots], \quad (87)$$

ahol $kT[\dots] = \Phi(T)$, csak T -től függő tag! Ezt az alakot kémiai reakcióknál lehet jól használni. Írjuk fel a (86) egyenletet egy alternatív formában!

$$= kT \left\{ \ln \lambda_T^3 + \ln \frac{N}{V} \right\} = kT \ln \frac{N}{\zeta} \quad (88)$$

$$\Rightarrow e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{\zeta} = \frac{\lambda_T^3}{V/N} \quad (89)$$

A (89) egyenlet utolsó tagjában két karakterisztikus hossz szerepel. A V/N mennyiség az egy részecskére jutó térfogat, a $(V/N)^{1/3}$ pedig a részecskék átlagos távolságát jelenti!

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \equiv r_0 \quad (90)$$

A λ_T -t már megismertük korábban. Akkor jó a klasszikus közelítés, ha

$$\lambda_T \ll r_0 \quad (91)$$

Ez magas hőmérsékleten igaz, illetve rögzített T esetén nagyon ritka gázoknál is jó! Ezzel pedig

$$1 \gg e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{\zeta} = \frac{\lambda_T^3}{V/N} = \left(\frac{\lambda_T}{r_0}\right)^3 \quad (92)$$

7.3. Két atomos molekulák

7.3.1. Független rotátor modell

A molekuláknak nincs haladó mozgásuk, rögzítve vannak. Ebből kifolyólag az összes energia a forgásból származik. Az energiát az impulzusmomentum és a tehetetlenségi nyomaték segítségével fel lehet írni!

$$E_{\text{forgas}} = \frac{L^2}{2\Theta} \quad (93)$$

A kvantummechanikai tárgyalásmódban

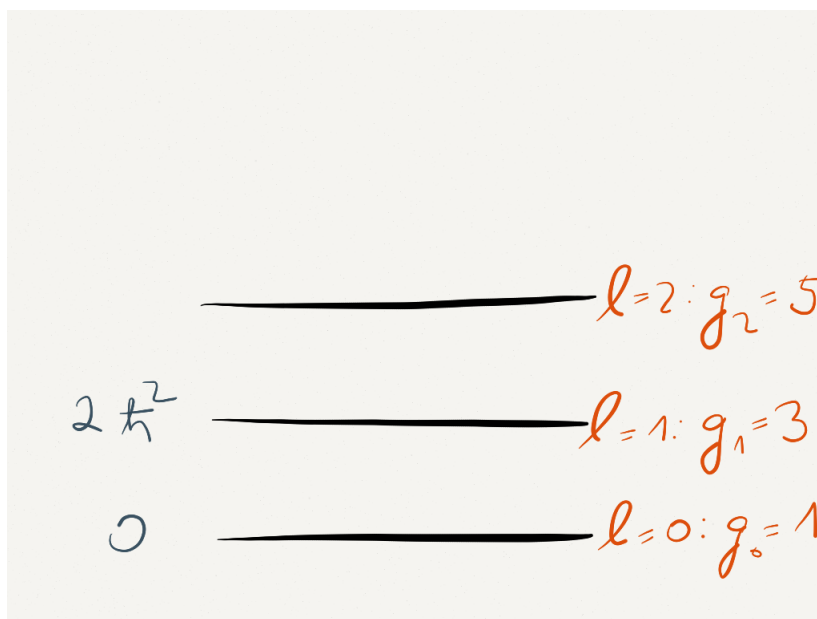
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\Theta} \hat{L}_i^2 \quad (94)$$

A kvantummechanikából azt is tudjuk, hogy

$$\hat{L}^2 : \hbar^2 l(l+1) : l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z = \hbar m : m = -l, \dots, l$$

Ahol l a mellékkvantumszám, m pedig a mágneses kvantumszám (mely $2l + 1$ értéket vehet fel).



14. ábra. Az energiaszintek és degenerációik

A teljes energia egy adott mikroszkopikus állapotban az egy rotátorok összegéből áll össze. Hogyan lehet itt megadni egy mikroállapotot?

$$m \Leftrightarrow (l_1, m_1, l_2, m_2, \dots, l_N, m_N)$$

$$E_m = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\Theta} \hbar^2 l_i(l_i + 1) \quad (95)$$

Az E_m itt most egy mikroállapot energiája. Az l_i -hez tartozik még egy $(2l_i + 1)$ multiplicitás!

8. Nyolcadik előadás

Átismételjük a rotátornál bevezetett mennyiségeket és értelmezzük őket. Az egyrészecske állapot nem jellemezhető egyértelműen az l értékkel a degeneráció miatt, ezért

$$l = 0, 1, \dots$$

$$m = -l, \dots, l = (2l + 1)$$

Nézzük most meg az állapotösszeget.

$$z = \zeta^N$$

$$\zeta = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{1}{kT} \frac{1}{2\Theta} \hbar^2 l(l+1)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_f}{T} l(l+1)} \quad (96)$$

Azt használtuk, hogy $\frac{\hbar}{2k\Theta} \equiv T_f$. A T_f egy karakterisztikus hőmérséklet. Az $e^{-\frac{T_f}{T} l(l+1)}$ tagban található négyzetes tag miatt nem lehet megtalálni az analitikus megoldását a sorösszegnek. Ennek érdekében nézzük meg az alacsony és magas hőmérsékletű határesetet.

•

$$\frac{T_f}{T} \gg 1 :$$

$$\zeta = 1 + 3e^{-2\frac{T_f}{T}} + \dots$$

Elég idáig figyelembe venni, ez már bőven jó nekünk.

•

$$\frac{T_f}{T} \ll 1 :$$

Azt a rotátort, melynek egy tehetetlenségi nyomatéka van, 2 szabadsági fokkal tudjuk jellemezni. Legyenek ezek p és q . Emiatt felírhatnánk az egészet egy $2q2p = 4$ dimenziójú fázistérben. Helyette azonban csináljuk a következőt.

$$x \equiv \sqrt{\frac{T_f}{T}} l \rightarrow \zeta = \sum_x \left(2\sqrt{\frac{T}{T_f}} x + 1 \right) e^{-x^2 - \sqrt{\frac{T}{T_f}} x} =$$

Az x egy diszkrétizált változó. Mivel a $\sqrt{\frac{T_f}{T}}$ nagyon kicsi kifejezés, az x -ek sűrűn lesznek, azaz áttérhetünk majd a szummáról az integrálra.

$$= \sqrt{\frac{T}{T_f}} \int_0^{\infty} dx \left(2\sqrt{\frac{T}{T_f}} x + 1 \right) e^{-x^2 - \sqrt{\frac{T}{T_f}} x}$$

Bontsuk szét két taggá az előbb levezetett integrált

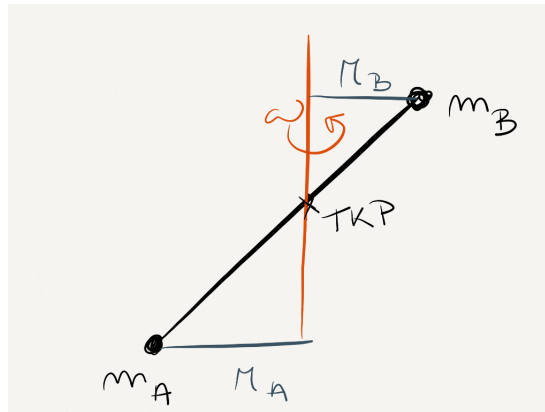
$$\zeta = 2\frac{T}{T_f} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dx 2x e^{-x^2} + \sqrt{\frac{T}{T_f}} \int_0^{\infty} dx e^{-x^2} = \frac{T}{T_f} + O\left(\sqrt{\frac{T}{T_f}}\right) \quad (97)$$

A (97) egyenletben szereplő két integrál könnyen elvégezhető volt, hiszen az első (miután bővítettük kettővel) egy egyszerű derivált függvény típusú ($[-e^{-x^2}]$), a második pedig egy Gauss integrál ($1/2\sqrt{\pi}$). A végeredményben tehát csak egy korrekciót kaptunk. Ugyanezt kaptuk volna akkor is, ha a 4 dimenziós fázistérben vizsgáltuk volna a problémát, ám így szemléletesebb, mert látható, hogy a klasszikus dinamikában a diszkrét dolgok folytonossá válnak. Számoljuk ki a belső energiát (sejtjük, hogy a végeredmény $2 \cdot \frac{1}{2}k_B T$ lesz)!

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\beta k T_f} = \frac{N}{\beta} = N k T \quad (98)$$

Azt kaptuk tehát, amire számítottunk.

8.1. Kéttatomos molekulák



15. ábra.

Továbbra is ideális gázzal dolgozunk, azaz a molekulák közötti kölcsönhatásokat elhanyagoljuk. A Hamilton-függvény tehát csak mozgási energiát tartalmaz. A mozgási energia szétbontható egy transzlációs és forgási energiára, azonban ez csak akkor tehető meg, ha a tömegközéppontba húzzuk a pillanatnyi forgástengelyt. A következő pillanatban ez másfelé áll és a nagysága is más a pillanatnyi szögsebességvektornak.

$$E_m = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_A + m_B} + \frac{1}{2} [m_B (r_B \omega)^2 + m_A (r_A \omega)^2] \quad (99)$$

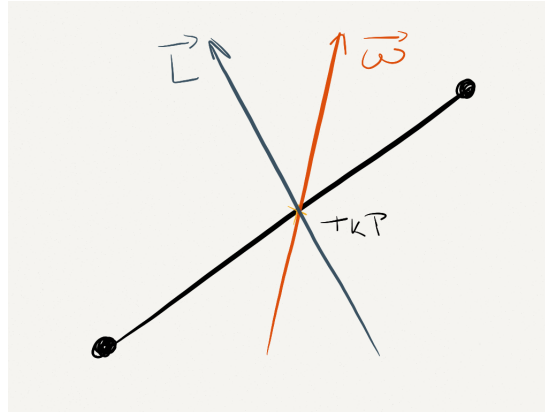
A (99) egyenletben szemmel láthatóan szétválík a transzlációs és forgási tagra. A forgási energia szebb alakra hozható

$$E_{forg} = \frac{1}{2} \omega^2 [m_B l_b^2 + m_A l_A^2] \sin^2 \alpha = \quad (100)$$

Az $[m_B l_b^2 + m_A l_A^2]$ mennyiség a molekula tengelyére merőleges forgástengelyre vett tehetetlenségi nyomaték $\equiv \Theta$. A molekulatengely irányú tehetetlenségi nyomaték 0, ha az atomot pontszerűnek választjuk.

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

Az α (molekulatengely és omega által bezárt szög) dinamikai változó, mivel pillanat-



16. ábra.

nyi forgástengelyről van szó, ez mindig változhat. Egyébként az $\omega \sin \alpha$ az ω merőleges komponense, míg a $\Theta\omega \sin \alpha$ maga az L . Miért van ott a $\sin \alpha$ az L képletében?

Vegyük észre, hogy az L többnyire nem párhuzamos az ω -val. Ez az ω felbontható egy molekulatengely irányú és egy arra merőleges komponensre. Mivel a tengelyirányú tehetetlenségi nyomaték nulla, csak a merőleges számít. Egy másik magyarázat, miszerint a pontos összefüggésben

$$\Theta\omega = L,$$

ahol Θ egy tenzor, az ω és L pedig vektorok. A tenzor egy szimmetrikus mátrixszal írható le, tehát főtengely transzformálható. Ez azt jelenti, hogy egy jól megválasztott koordináta rendszerben diagonális mátrix lesz belőle. Mivel

$$L^2 = \Theta^2 (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

A zárójelben szereplő kifejezés az $\omega_{meroleges}^2 = (\omega \sin \alpha)^2$. Felírható tehát, hogy

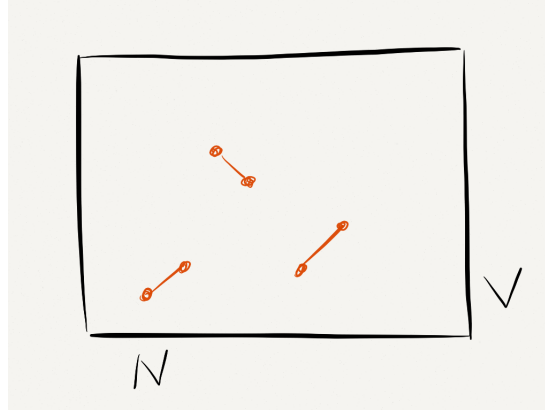
$$E_m = E_{tr} + \frac{1}{2\Theta}L^2 \quad (101)$$

azaz a forgási energia figyelembevétele a független rotátorrendszer energiája.

8.2. Kéttatomos molekulák, kanonikus tárgyalásmód

Most is az állapotösszegre hajtunk! Tudjuk, hogy

$$z = \frac{1}{N!}\zeta^N$$



17. ábra.

A Hamilton függvényben csak kinetikus tag szerepel.

$$\zeta = \zeta_{tr} \cdot \zeta_{forg}$$

A translációs tag ugyanaz, mint az egyatomos ideális gáznál, tehát

$$\zeta_{tr} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (102)$$

A forgási tagra pedig

$$\zeta_{forg} \equiv e^{-\beta f_{forg}} \quad (103)$$

Számoljuk ki a belső energiát!

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = \frac{3}{2} N k T - N \frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta f_{forg}) = \frac{3}{2} N k T + N \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f_{forg}) = \\ &= \frac{3}{2} N k T + N \left[f_{forg} + \beta \frac{\partial f_{forg}}{\partial \beta} \right] = \end{aligned} \quad (104)$$

Mivel a rotációs szabadenergia (f_{forg}) hőmérsékletfüggő, használjuk a $\beta = 1/kT$ összefüggést, mellyel

$$= \frac{3}{2} N k T + N \left[f_{forg} - T \frac{df_{forg}}{dT} \right] \quad (105)$$

Következő lépésben számoljuk ki a hőkapacitást!

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k + N [f'_{forg} - f'_{forg} - T f''_{forg}]$$

Tehát

$$c_V = \frac{3}{2} N k - N T f''_{forg}(T) \quad (106)$$

Hogy ezt kiszámolhassuk, meg kell adni a rotációs szabadenergiát!

$$f_{forg}(T) = -kT \ln \zeta_{forg} \quad (107)$$

Írjuk fel az aszimptotikát alacsony és magas hőmérsékleten

- $T \ll T_f$

$$-kT \ln \left[1 + 3e^{-\frac{2T_f}{T}} \right]$$

- $T \gg T_f$

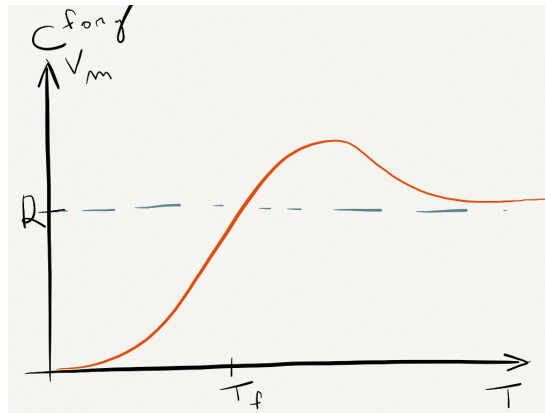
$$-kT \ln \frac{T}{T_f}$$

A (106) egyenlet megadásához mindkét határesetet kétszer kell deriválni és csak a vezető tagokat figyelembe venni. Az előadáson ezt nem csináltuk meg, csak felírtuk a végeredményt.

$$f''_{forg}(T) = \begin{cases} -12kT \frac{T_f^2}{T^4} e^{-\frac{2T_f}{T}}, & \text{ha } T \ll T_f \\ -\frac{k}{T}, & \text{ha } T \gg T_f \end{cases}$$

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

Legyen $N = N_A \leftarrow Nk = R \rightarrow$ moláris hőkapacitást tekintsünk. A függvény eleje



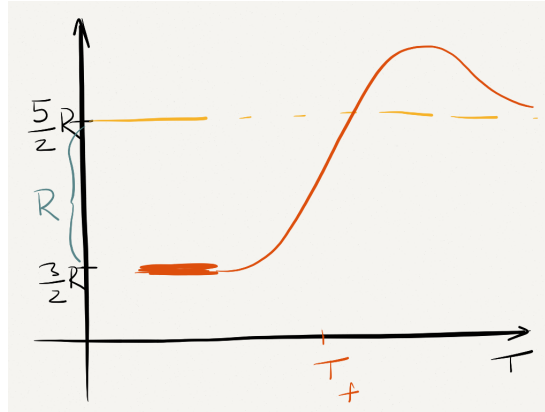
18. ábra.

exponenciálisan indul, majd felülről tart R -hez. A túllövés egy jellegzetes pont a forgási járulékból. A mi levezetésünkéből erre nem kapunk magyarázatot. A forgási hőmérséklet anyagról anyagra változik. Felírtunk néhány karakterisztikus hőmérsékletet.

$$[H_2 : 85K] [HCl : 15K]$$

$$[D_2 : 43K] [Cl_2 : 0.33K]$$

$$[HD : 64K] [N_2, O_2, N : 2K < T_f < 3K]$$



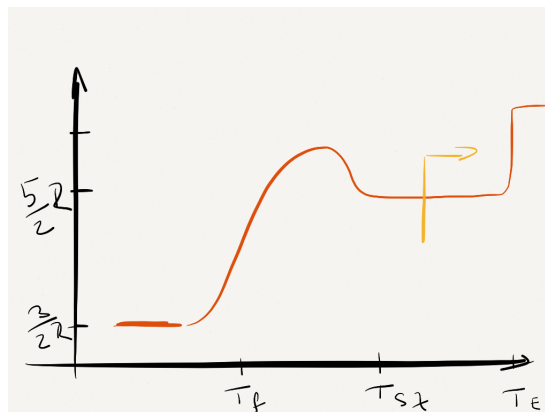
19. ábra.

Tehát, ha a molekula tömege nő, a T_f csökken. A T_f egy nagyon alacsony hőmérséklet! Szobán a kétatomos gáz c_v -je már $5/2R$. Csak jóval T_f alatt lenne $3/2R$ a c_v . A vastagabbal rajzolt szakaszt a forgás szempontjából befagyott szakasznak nevezzük. Mindeddig nem vettük figyelembe a molekula rezgéseit. Egy kétatomos molekula tengelyirányú rezgésre képes. Ez abban nyilvánul meg, hogy az energia három tagból áll, ahol a harmadik tag pont a rezgés következménye. Esetünkben tárgyalhatunk úgy is, hogy a rezgés független a translációtól és a forgástól is.

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{L^2}{2\Theta} + E_r$$

$$\zeta = \zeta_{tr} \cdot \zeta_{rezg} \cdot \zeta_{forg}$$

Ne feledjük el, hogy az Einstein modellnél is bejött egy karakterisztikus hőmérséklet, a T_E . Mit módosít a c_v -ben a rezgés? A T_E szempontjából a szobahőmérséklet nagyon alacsony, szinte nulla, hiszen a T_E nagyon nagy.



20. ábra.

A 19. ábrán pontosan ezt a helyzetet láthatjuk. A citrommal jelölt vonaltól azonban már nem valósul meg az egész, mert a disszociáció ($N_2 \rightarrow 2N$) és magas hőmérséklet miatti rezgés anharmonikussága tönkreteszi a tárgyalásmódot.

9. Kilencedik előadás

Az előadáson az ekvipartíció tételével foglalkozunk. Ez a tétel abszolút a klasszikus fizikai rendszerek sajátja. A klasszikus fizika a fázistérben zajlik, ahol egy állapot egy cella a fázistérben. Egy adott F fizikai mennyiség

$$F(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

a fázistér pedig $2f$ dimenziós. Az F mennyiség átlagán a

$$\overline{F} = \frac{\int \dots \int dq_1 \dots dp_f F(\dots) \cdot e^{-\frac{1}{kT} H(\dots)}}{\int \dots \int dq_1 \dots dp_f \cdot e^{-\frac{1}{kT} H(\dots)}} \quad (108)$$

kifejezést értjük. A nevezőben leosztunk mindennel, csak azzal nem, aminek az átlagát számoljuk.

$$H(\dots q_i \dots) = a q_i^2 + H'(\dots) \quad (109)$$

A H négyzetesen függ a q_i -től és szeparálható is. Vegyük észre, hogy H' már nem függ q_i -től, de az összes többi q -tól és p -tól igen. Ebben a rendszerben az ekvipartíció tétele

$$\overline{a q_i^2} = \frac{1}{2} kT \quad (110)$$

Próbáljuk meg ezt bebizonyítani:

$$\frac{\int \dots \int dq_1 \dots dp_f a q_i^2 \cdot e^{-\beta a q_i^2} \cdot e^{-\beta H'}}{\int \dots \int \dots e^{-\beta H}}$$

Itt a $e^{-\beta H'}$ nem függ a q_i -től, tehát kiemelhető az integrál elé (ami viszont már q_i szerint történik) matematikai trükközéssel (= a törtben szereplő integrálokat ugyanúgy szeparálni lehet. A számlálóban és nevezőben is megjelenik $2f - 1$ [akár bonyolult] integrál, de hála az égnek, ezek mind kiegyszerűsíthetőek.) eljuthatunk a következő alakig:

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} dq_i a q_i^2 e^{-\beta a q_i^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dq_i e^{-\beta a q_i^2}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta a q^2} \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}} \right] =$$

Itt bizony már eltűnt az i index a q alól, amire az a magyarázat, hogy integrálási változót úgy jelölünk, ahogy akarunk.

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

ez pedig pont az, ami be szerettünk volna látni. Ez az ekvipartíció tétele

9.1. 1 atomos ideális gáz

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

potenciális energia pedig nincs. Ne feledjük, hogy p_i most is $p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$, meg kell nézni, hogy a p kvadratikus-e és szeparálható-e? Itt is teljesül a

$$\overline{\frac{p_{ix}^2}{2m}} = \frac{1}{2}kT$$

egyenlet

$$U = \overline{H} = N \cdot 3 \cdot \frac{1}{2}kT$$

9.2. Einstein-modell [szigetelők modellje]

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_i^2 \right]$$

Az r_i^2 itt is felírható az x , y és z komponensre, valamint említsük meg, hogy az r minden oszcillátor saját nyugalmi helye körüli rezgést jelenti. Mindig azt kell nézni, hogy minden kvadratikus és szétválasztható-e?

$$\overline{\frac{p_{iz}^2}{2m}} = \frac{1}{2}kT = \overline{\frac{1}{2}m\omega_i^2 r_{iy}^2}$$

Az, hogy bevezettük az i -t az omega alá, azt mondjuk, hogy minden rezeghet össze-vissza.

$$\overline{H} = U = N \left[\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT \right]$$

Ahol a zárójelben szereplő első tag a kinetikus, a második pedig a potenciális energia, azaz a teljes zárójel $3kT$ értékű. Számoljuk ki a moláris hőkapacitást

$$C_m = 3R,$$

ami a Dulong-Petit szabály. Amit a középiskolában bevezettünk és f -el jelöltünk, valamint azt mondtuk rá, hogy szabadsági fok, az nem teljesen jó elnevezés. Legyünk pontosabbak, ez az f a kvadratikus energiatagok számát jelenti a Hamilton függvényben.

9.3. 2 atomos molekulák

Jegyezzük meg most is, hogy a rezgést nem szoktuk figyelembe venni ilyenkor. A kétatomos molekulákban 5 kvadratikus tag szerepel a Hamilton függvényben. Ebből 3 transzlációs, 2 pedig a forgási tag. Ez az egész nem csak kétatomos molekulákra igaz, hanem minden lineáris molekulára is, (pl. CO_2), hiszen ott is csak két tagú a forgási energia.

Egy kétatomos molekula teljes szabadsági fokainak száma 6, hiszen a 2 atomot 3-3 koordinátával tudjuk jellemezni. Ebből a hatból vonjunk le hármat, ami a transláció, és kettőt, ami a forgási volt, így megmarad egy, ez lesz a rezgési módus (szóval felírjuk, hogy mennyi van összesen, aztán levonunk mindent, amit tudunk, ami maradt, az lesz a rezgési). Ebben a helyzetben tehát $1 \cdot kT$ -t kellene hozzávenni a belső energiához.

$$U = \overline{H} \cdot \left[\frac{5}{2}kT + \dots \cdot kT \right]$$

A ... helyére mindig annyit kell beírni, ami az adott molekula rezgési módusa. Széndioxidnál például négyet.

9.4. Nem lineáris molekulák (K atomból álló)

Ilyen például a vízgőz is. Írjuk fel a kvadratikus tagokat: a translációból 3 tag származik, forgásból is három (ahogy minden merev test forgása leírható pl. az Euler-szögekkel). Számítsuk ki tehát a rezgési módusokat, ahogy az előbb. Mivel három atomról van szó, a teljes szabadsági fokok száma 9, amiből az előző hatot levonjuk, így három rezgési módus marad (tehát 3 független normálrezgést tud végezni).

$$U = N \left[3 \cdot \frac{kT}{2} + 3 \frac{kT}{2} + 3(K-2) \cdot 2 \cdot \frac{kT}{2} \right]$$

A hőkapacitás pedig

$$C_m = Nk \left[3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \frac{1}{2} + 3(K-2) \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \right]$$

Ha egy mol anyagot veszünk, akkor $Nk = R$, tehát

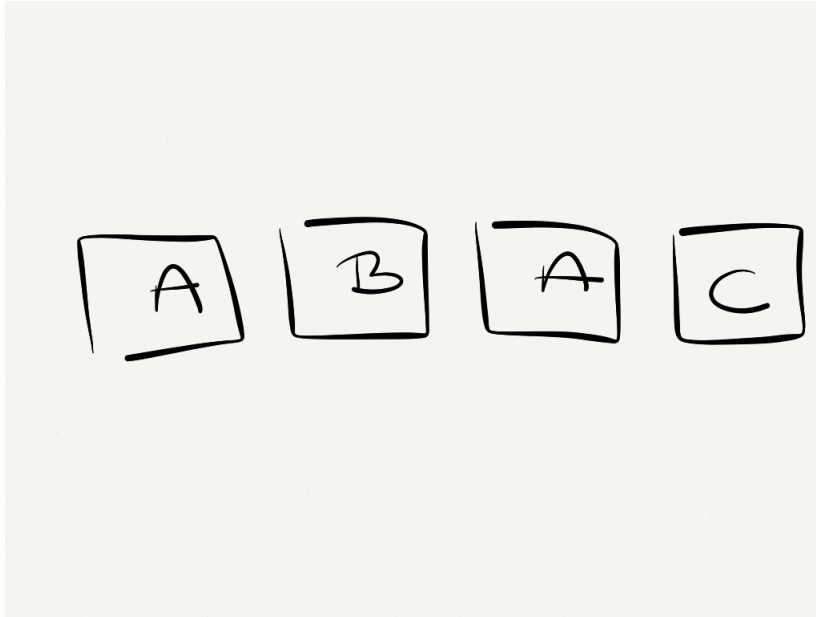
$$C_m = R \left[3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \frac{1}{2} + 3(K-2) \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \right]$$

9.5. A Maxwell-Boltzmann statisztika

A kanonikus tárgyalásmódban a rendszer egy T hőmérsékletű tartályban volt

$$P_m = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_m}}{z}$$

Most azonban vegyük egy másik fajta tárgyalásmódját a rendszernek. Eddig azt mondtuk, hogy egy kiszemelt mikroállapotot figyelünk, hogy ez mit jár be a fázistérben. Most azonban képezzünk sokaságot a rendszerből. Ezt úgy kell elképzelni, hogy csináljunk egy csomó másolatot a rendszerben, amelyek közösen lesznek benne a T hőmérsékletű hőtartályban.



21. ábra. A kópiák

Az A, B, C különböző mikroállapotot jelent. Vizsgáljuk meg, hogy mit kapnánk, ha összeszámolnánk mondjuk az A -kat?

$$\frac{N_A}{N_{\text{össz}}} = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_A}}{z}$$

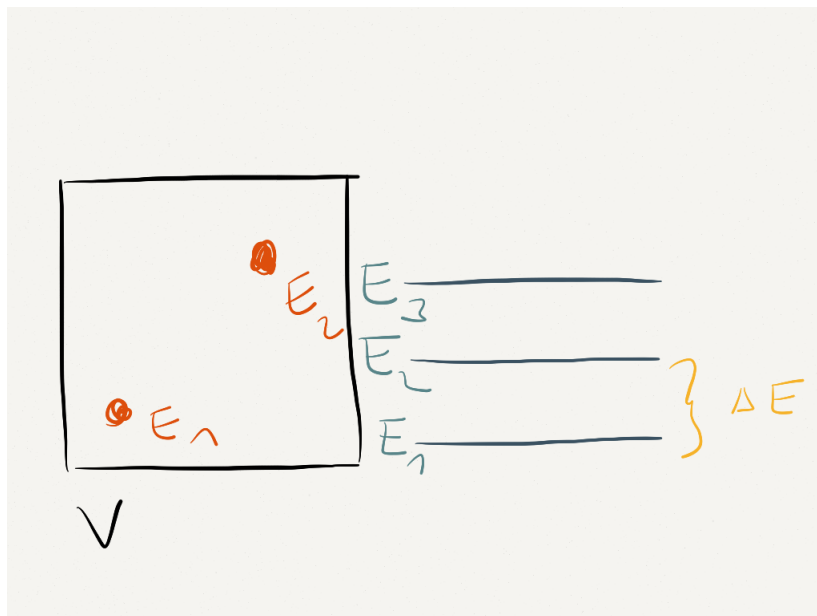
Az ilyen tárgyalásmódot nevezzük kanonikus sokaságnak. Ha az A, B, C állapotok relatív gyakorisága a rendszerben ugyanannyi, azt mikrokanonikus sokaságnak nevezzük. Ez fejezi ki az egyenlő valószínűségek elvét.

$$\overline{N_A} \sim e^{\frac{1}{kT}E_A} \quad (111)$$

Azért kell átlagot venni, mert a kópiák pillanatszerűen változnak. Az $\overline{N_A}$ -val azt írtuk le, hány darab rendszer van az adott állapotban. Vizsgáljuk meg azt is, mi a feltétele a (111) egyenlet érvényességének? Tudjuk, hogy

- Minden kópia ugyanabban a T hőmérsékletű tartályban van.
- A „dobozok” megkülönböztethetők.
- A „dobozok” függetlenek.

Ha ez a három feltétel teljesül, a (111) egyenlet érvényes lesz és használható lesz a Maxwell-Boltzmann statisztika. Vegyük például a gázmolekulákat!



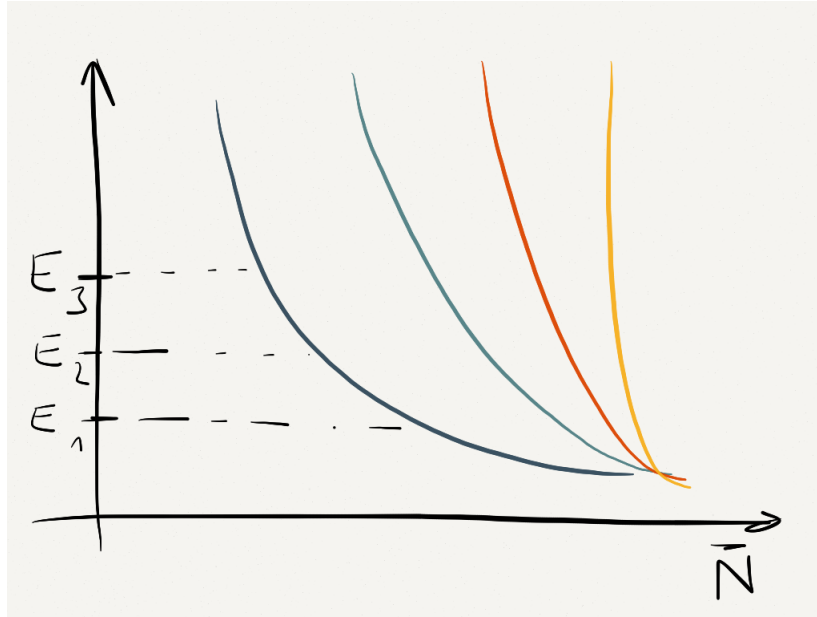
22. ábra. A gázmolekulák

A molekula két állapotára $\overline{N}_1 \approx e^{-\frac{1}{kT} E_1}$ és $\overline{N}_2 \approx e^{-\frac{1}{kT} E_2}$, azaz

$$\frac{\overline{N}_2}{\overline{N}_1} = e^{-\frac{1}{kT} (E_2 - E_1)}$$

A $(E_2 - E_1)$ pedig maga a ΔE . Azt is érdemes lehet még megnézni, hogy a ΔE milyen viszonyban van a kT -vel. A $\frac{\Delta E}{kT}$ általában nagyon nagy szám, azaz az exponenciális nagyon kicsi, tehát gyakorlatilag szobahőmérsékleten a gázok alapállapotban vannak.

Egy másik példa az NMR, ahol a magspinek megkülönböztethetők és függetlenek is. Ebben a helyzetben igazából csak két energiaszint van, a térrel irányban és nem irányban. Az energiaszintek betöltöttségét a külső B mágneses térrel lehet változtatni.



23. ábra.

A hőmérséklet növelésével el lehet érni, hogy szinte kiegyenlítődjön az energiaszintek közti különbségek. Viszont a hőmérséklet drasztikus növelésével SEM lehet a dolgot megfordítani. A Maxwell-Boltzmann statisztika pont azt mondja, hogy az alacsonyabb energiájú nívó betöltöttsége mindig nagyobb valószínűségű.

9.5.1. Konkrét példa: Einstein-modell (kvantum-oszcillátor)

$$\hat{N}_n \approx e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_n} : \sum_{n=0}^{\infty} \overline{N}_n = N$$

Az $\overline{N}_n$ azt jelenti, mennyi az n kvantumszám betöltöttsége, az $\varepsilon = \hbar\omega(n + 1/2)$. Az előzőek alapján pedig

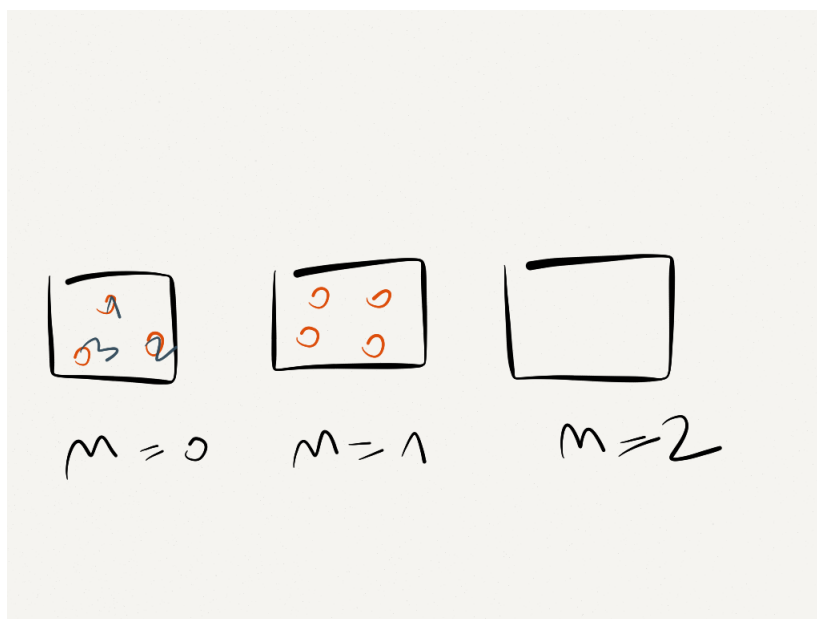
$$\overline{N}_n = N \cdot \frac{e^{-\frac{\hbar\omega(N+1/2)}{kT}}}{\zeta}$$

Ez ugyan egy kvantumos rendszer, mégis alkalmazható a Maxwell-Boltzmann statisztika, mert független oszcillátorokról van szó, melyek megkülönböztethetők. Legyen s az egyrészecske állapot, melyet n -el jellemeztünk, m pedig a teljes mikroállapot (összes kvantumszám halmaza).

$$s \Longleftrightarrow m$$

$$\overline{N}_s = \frac{N \cdot e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_s}}{\zeta}$$

A zeta az egyrészecske állapotösszeg $\zeta = \sum_s e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_s}$. A rendszereket tehát úgy jellemezzük, hogy:



24. ábra.

A dobozok az egyrészecske állapotok. Mivel $m : 0 \rightarrow \infty$, ezért ∞ dobozunk van. Az egyrészecske állapotokat le kell számolni és ennyi gombócot tenni a megfelelő dobozba, amennyi olyat találtunk. A dobozok száma végtelen, a gombócok száma pedig N . A gombócokat meg is kell számozni, hogy megkülönböztethetők legyenek és így már ekvivalens ez a megadás a mikroállapot megadással. Ezt nevezzük betöltési szám reprezentációnak.

$$m \iff \{N_s\} + megszamosas$$

10. Tizedik előadás

10.1. Független rendszerek kvantumstatistikája

Egy részecskét a hullámfüggvényével tudunk jellemezni

$$\Psi(\vec{r})$$

Ha N részecskéről van szó, akkor is a hullámfüggvényt használjuk, de az akkor már N változótól függ

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Leftrightarrow \Psi_m$$

Ha a részecskék függetlenek, akkor a hullámfüggvény egyrészecske állapotokból tehető össze. Tehát amit keresünk, az maga a hullámfüggvény, amit viszont az egyrészecske állapotokból kell összerakni, ergo most arra fektetünk nagy hangsúlyt, hogy ezeket az egyrészecske hullámfüggvényeket kitaláljuk a különböző esetekben. Azt fogjuk vizsgálni, hogy különböző esetekben hogyan kell felírni a

$$\Psi_s(\vec{r}) \tag{112}$$

hullámfüggvényt¹⁷. Két modell segítségével fogjuk vizsgálni a különböző eseteket.

- Einstein modell:

$$s \Leftrightarrow n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Psi_s(x) = \Psi_n(x)$$

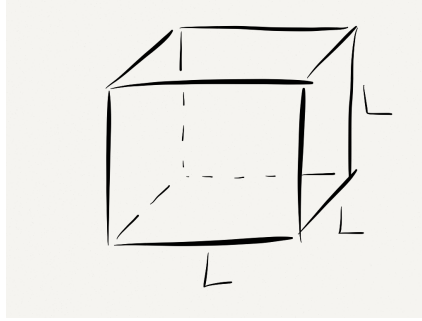
Az egyrészecske állapot ebben az esetben egy kvantumszám. Azért elég a pszi hasába x -et írni r helyett, mert csak egy dimenzióban dolgozunk.

- Dobozba zárt részecskék modellje.

Az itt értelmezett hullámfüggvény

$$\Psi_s(\vec{r}) = C \cdot \sin\left(\frac{\pi}{L}n_x x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}n_y y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}n_z z\right)$$

¹⁷Megjegyzés: s -el az egyrészecske állapotokat, m -el pedig a rendszer teljes mikroszkopikus állapota



25. ábra.

A C egy normálási állandó.

$$s \Leftrightarrow (n_x, n_y, n_z) : n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

Ezentúl tehát ha egy ilyen s -t látunk, akkor gondoljuk a három kvantumszám együttesére.

Ez a modell lesz használatos mindhárom kvantumstatisztikában, az Einstein-modell csak MB lehet.

10.2. Független, megkülönböztethető részecskék

A hullámfüggvény az egyrészecske állapotok szorzataként áll elő.

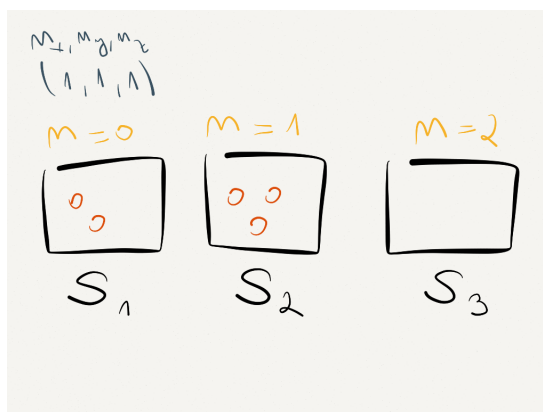
$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_N) \sim \Psi_{s_1}(\bar{r}_1) \Psi_{s_2}(\bar{r}_2) \dots \Psi_{s_N}(\bar{r}_N)$$

A szorzat hullámfüggvény csak akkor működik, ha a részecskék megkülönböztethetők. Fontos dolog, hogy most *azonos részecskékről van szó, ezért hangsúlyozzuk a megkülönböztethetőséget, hiszen, ha nem azonos részecskékről beszélünk, akkor azok alaphoz megkülönböztethetők lennének.*

Az Einstein modellben alaphoz megkülönböztethető részecskékről beszélünk, a dobozba zárt részecskéknél pedig (annak ellenére, hogy tisztán kvantummechanikai tárgyalásmódot alkalmazunk) szintén megkülönböztethetőknek tekintjük őket és így visszkapjuk majd a klasszikus statisztikus fizika képleteit.

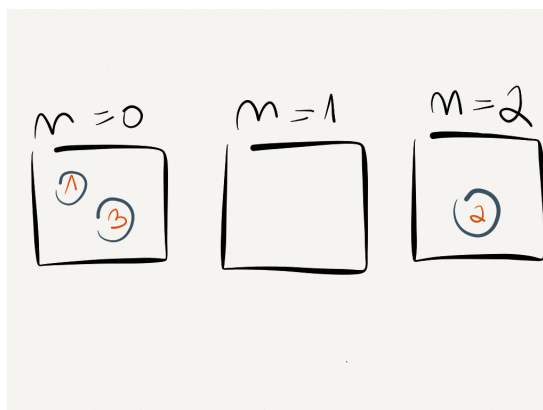
Nem az a lényeg tehát, hogy a fázistérben operálunk, vagy kvantumosan tárgyaljuk az adott problémát, a megkülönböztethetőség a fontos! Ismét használjuk a betöltési szám reprezentációt, tehát:

$$m \Leftrightarrow \{N_s\} + megszamosas$$



26. ábra.

Az $n = 0, n = 1, n = 2$ feliratok az Einstein-modellre érvényesek, míg a végtelen mély potenciálgödör esetében az ábra tetején lévő számhármassok értendők egy dobozra. Az s -ekkel az egyrészecske állapotokat jelöltük. Ahhoz, hogy ez a reprezentáció használható legyen, még meg kell számozni a golyókat. Vegyük pl. az $N = 3$ esetet az oszcillátorrendszerre (Einstein-modell).



27. ábra.

Írjuk fel a hullámfüggvényt!

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = C \cdot \Psi_{n=0}(x_1) \cdot \Psi_{n=2}(x_2) \cdot \Psi_{n=0}(x_3) \quad (113)$$

Innentől kezdve a betöltési szám reprezentációt fogjuk használni. Definiáljunk néhány, a további vizsgálatok szempontjából fontos mennyiséget.

•

$$\sum_s N_s = N \quad (114)$$

•

$$E_m = \sum_s N_s \varepsilon_s \quad (115)$$

Itt epszilonnal az egyrészecske energiát jelöltük. Nézzük meg mi is ez pontosan! Írjuk fel a teljes rendszer Hamilton operátorát!

$$\hat{H} \Psi_{n=0}(x_1) \cdot \Psi_{n=2}(x_2) \cdot \Psi_{n=0}(x_3) =$$

Itt mondjuk el, hogy a teljes rendszer Hamilton operátora az egyrészecske Hamilton operátorok összegeként áll elő ($\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$), melyek már csak a megfelelő x -ekre hatnak), ezért

$$\left[\hat{H}_1 \Psi_{n=0}(x_1) \right] \cdot \Psi_{n=2}(x_2) \cdot \Psi_{n=0}(x_3) + \Psi_{n=0}(x_1) \left[\hat{H}_2 \Psi_{n=2}(x_2) \right] \cdot \Psi_{n=0}(x_3) + \dots =$$

A $[]$ zárójelekben szereplő tagok pontosan $\varepsilon_n \Psi_n(x_n)$ értékűek, azaz a végeredmény

$$= (\varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2) \dots$$

- Hogy kell értelmezni ebben a reprezentációban a mikroállapotokra való összegzést?

$$\sum_m \dots = \sum_{\{N_s\}} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \dots \quad (116)$$

Azért ...-ozunk, mert ez bármely fizikai mennyiségre igaz. A második szummában az összes lehetséges kiosztást szeretnénk jelölni. A számlálóban az összes lehetséges állás található, ám ezzel a permutációval túlszámoljuk a rendszert. A nevezőben található korrekció pont ezt akarja megszüntetni.

Rögzített (N) számú golyót kell a végtelen számú dobozba mindenféle módon szétosztani. Ha készen van a konfiguráció, akkor mindent megszámozni, majd azt is mindenféle képpen újra szétosztani. Ez az általános szabály a megkülönböztethető objektumok esetén.

- Állapotösszeg

$$Z = \sum_m e^{-\frac{1}{kT} E_m} = \quad (117)$$

Az m -el a teljes rendszer mikroállapotát jelöljük, az E_m pedig a teljes rendszer energiája

$$= \sum_{\{N_s\}} \frac{N!}{N_1! N_2!} \cdot e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s \varepsilon_s} =$$

Az exponenciális felírható a következő alakban: $\Pi_s \left(e^{-\frac{1}{kT} \varepsilon_s} \right)^{N_s}$, majd (az általános binomiális tétel segítségével) felírható

$$= \left(e^{-\frac{1}{kT} \varepsilon_1} + e^{-\frac{1}{kT} \varepsilon_2} + \dots \right)^N = \zeta^N$$

Itt ζ az egyrészecske állapotösszeg $\zeta = \sum_s e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_s}$.

A megértést segíti, ha a binomiális tétellel megpróbáljuk végigszámolni az *(akarmennyi)*^{akarmennyi} értéket, pl.: $(a + b + c + d)^5$

A binomiális tétel használhatósága a kombinatorikai faktornak köszönhető (amivel megszüntettük a túlszámolást), ami a golyók megszámolásából ered. Azaz, ha a golyók nem megkülönböztethetők, nem is lesznek megszámolva, onnantól ez az egész nem igaz. A kvantumstatisztikák pont ezért lesznek nehezek (nem tudjuk majd visszavezetni őket egyrészecske állapotokra).

•

$$\bar{N}_s = \sum_s N_s \frac{e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s \varepsilon_s}}{Z} = \quad (118)$$

A (118) egyenlet a Bose-Einstein és Fermi-Dirac statisztikákra is igaz lesz!

$$\bar{N}_s = (-kT) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln Z \quad (119)$$

Ahol $Z = e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s \varepsilon_s}$, az ε_s pedig a rögzített egyrészecske energia. Végezzük el ezt a deriválást!

$$\bar{N}_s = (-kT) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln \zeta^N = -NkT \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \zeta$$

Ne feledjük, hogy a ζ nem más, mint $\left(e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_1} + e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_2} + \dots \right)$ Itt pedig csak az s . tag nem konstans a deriválás szempontjából, így

$$\bar{N}_s = \frac{N}{\zeta} e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}}$$

Írjuk át az összefüggést úgy, hogy az N helyett a kémiai potenciált használjuk.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial N} (-kT \ln Z) = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln Z =$$

itt szétválasztjuk a problémát, hogy külön kezeljük az Einstein-modellt és a dobozba zárt részecskéket.

1. Einstein-modell:

$$= -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \zeta^N = -kT \ln \zeta \rightarrow e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{\zeta}$$

2. Dobozba zárt részecskék

Nem jó, ha az ideális gázra is úgy számolunk, hogy $Z = \zeta^N$, hiszen Gibbs javaslatára anno bevezettük az $\frac{1}{N!}\zeta^N$ -t. Számoljunk ezzel.

$$Z = \frac{1}{N!} \zeta^N \rightarrow -kT \frac{\partial}{\partial N} [N \ln \zeta - \ln N!] =$$

itt is a Stirling-formulát kell alkalmazni, aztán deriválni, majd a végeredmény:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{\zeta}$$

Végezetül tehát írjuk fel az $\overline{N}_s$ -t mindkét modellre. Az Einstein modellre

$$\overline{N}_s = N e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_s - \mu)}$$

A dobozba zárt részecskékre pedig

$$\overline{N}_s = e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_s - \mu)}$$

10.3. Független, azonos, megkülönböztethetetlen részecskék

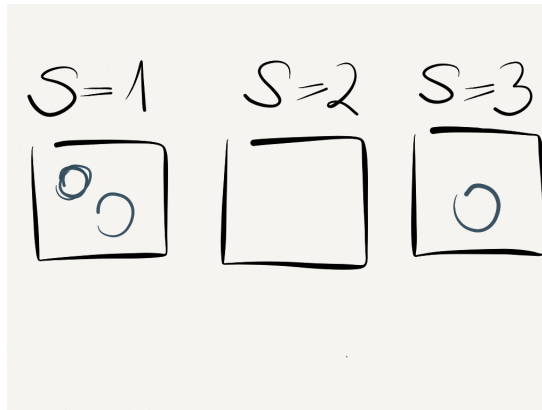
Két csoportról beszélhetünk, mégpedig: Fermi és Bose típusú részecskékről. Tárgyaljuk ezeket külön!

10.3.1. Bose típusú részecskék

Mostantól vizsgálódjunk az L élhosszúságú kockába zárt gázon. A Bose típusú részecskék egész spinűek! A hullámfüggvény nem reagál a részecskék felcserélésére.

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \Psi(\bar{r}_2, \bar{r}_1).$$

Bose típusú részecskénél ez kölcsönható rendszerekre is igaz! Itt is a betöltési szám reprezentációt használjuk, ellenben itt a golyók már nincsenek megszámozva!



28. ábra. Hogy világos legyen miről is van szó: az ($s=1, s=2, s=3$) azt jelentik, hogy az első egyrészecske állapot, második, harmadik, stb.)

Írjuk fel a hullámfüggvényt a képen látható rendszerre ($N = 3$).

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) = C \cdot \{\Psi_1(\bar{r}_1)\Psi_1(\bar{r}_2)\Psi_3(\bar{r}_3) + \Psi_1(\bar{r}_1)\Psi_1(\bar{r}_3)\Psi_3(\bar{r}_2) + \Psi_1(\bar{r}_2)\Psi_1(\bar{r}_3)\Psi_3(\bar{r}_1)\}$$

Hozzáadtunk még 2 tagot, hogy szimmetrizáljuk, mert nem szabad reagálni a részecskék felcserélésére. Itt is igaz a teljes rendszerre, hogy

$$N = \sum_s N_s$$

$$E_m = \sum_s N_s \varepsilon_s$$

Továbbá a Hamilton operátor itt is felírható az egyrészecske operátorok összegeként, szóval hasonlóan kell értelmezni az ε -t, mint az előzőekben.

$$\sum_m \dots \Leftrightarrow \sum_{\{N_s\}} \dots$$

Itt már hiányozni fog a kombinatorikai faktor! A feladatot tovább nehezíti, hogy a kanonikus rendszer miatt kötött a részecskeszám!

10.3.2. Fermi típusú részecskék

Ezek a részecskék félegész spinűek és antiszimmetrikus a hullámfüggvényük.

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

Itt majd antiszimmetrizálni kell a hullámfüggvényt. Példán ($N = 3$)-ra:

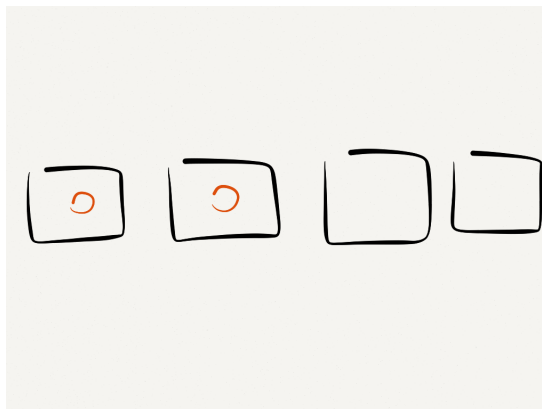
$$\Psi_1(\bar{r}_1)\Psi_1(\bar{r}_2)\Psi_3(\bar{r}_3) - \Psi_1(\bar{r}_1)\Psi_1(\bar{r}_3)\Psi_3(\bar{r}_2) \dots 3! =$$

Ez az egész felírható Slater-determinánsként.

$$= C \cdot \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \Psi_1(r_3) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \Psi_2(r_3) \\ \Psi_3(r_1) & \Psi_3(r_2) & \Psi_3(r_3) \end{vmatrix}$$

Mindkét esetben (Bose és Fermi) hiányzik a kombinatorikai faktor, ezért kell majd áttérni a nagykanonikus tárgyalásmódba. A Fermi-féle rendszerben is vannak egyrészecske állapotok, de mint a Bose-nél, itt sem elég egyszerű szorzat alakjába írni.

A Pauli-elv miatt itt csak nulla, vagy 1 golyó lehet 1 dobozban, mert ha a Slater-determinánsban két azonos hullámfüggvény lenne, a determináns értéke nulla lenne.



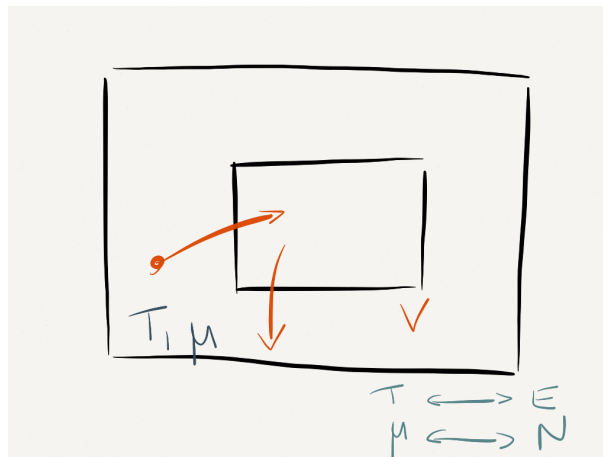
29. ábra.

11. Tizenegyedik előadás - Független kvantumrendszerek statisztikája

A Fermi és Bose statisztikák levezetéséhez be kell vezetni a nagykanonikus tárgyalásmódot.

11.1. Nagykanonikus tárgyalásmód

Ebben a tárgyalásmódban nincs rögzítve a részecskeszám és az energia fluktuál.



30. ábra.

A tartályt sokkal nagyobbna tekintjük, mint a rendszert, így az energia és a részecskék zöme a tartályban található. Mit jelent ebben a tárgyalásban a rendszer mikroállapota?

$$m \rightarrow E_m, N_m$$

$$P_m = \frac{e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N_m)}}{\tilde{z}}$$

$$\tilde{z} = \sum_m e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N_m)}$$

Amit mindeddig részecskeszámnak neveztünk, az most fluktuál, szóval átlagként kell definiálni!

$$U = \overline{E} = \sum_m P_m E_m \quad (120)$$

$$N \equiv \overline{N} = \sum_m N_m P_m \quad (121)$$

Termodinamikai kitérő Minden tárgyalásmódnak van egy fundamentális egyenlete, melyek Legendre transzformációval kapcsolódnak. Az itt használatos potenciál a következő:

$$\Phi(V, T, \mu) = F - \mu N \quad (122)$$

Ezt nagykanonikus potenciálnak nevezzük.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \mu \quad (123)$$

A következőkben vizsgáljuk meg a Φ differenciálját.

$$d\Phi = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV + \mu dN - \mu dN - Nd\mu$$

Valamint felírhatók a következő összefüggések is

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

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

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

A nagykanonikus potenciál csak 1 extenzív mennyiségtől függ, ez pedig a V . A $\Phi(V, T, \mu)$ maga is egy extenzív mennyiség, ezért

$$\Phi(\lambda V, T, \mu) = \lambda \Phi(V, T, \mu)$$

Ebből az következik, hogy a V -nek lineárisan kell szerepelnie, azaz írhatnánk akár az is, hogy

$$\Phi = V\varphi(T, \mu) \quad (124)$$

Ebből pedig

$$-p = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{\mu,T} = \varphi = \frac{\Phi}{V} \Rightarrow \Phi = -pV \quad (125)$$

Bár ez egy egyszerű összefüggés, aminek örülhetnénk, sajnos semmilyen (számunkra hasznos) információt nem tartalmaz, hiszen minden anyagra ugyanaz az értéke. Fogjuk még használni, de a (125) nem fundamentális egyenlet.

A Φ kiszámolásához induljunk ki a Neumann-entrópia definíciójából (hiszen ez a legáltalánosabb).

$$S = -k \sum_m P_m \ln P_m =$$

A mikroállapotok állapothalmaza most sokkal nagyobb, mint a kanonikus tárgyalásmódnál, mert itt N is fluktuál

$$-k \sum_m P_m \ln \frac{e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N_m)}}{\tilde{z}} = k \ln \tilde{z} \cdot 1$$

A nevező kiemelhető az összegzés elé (ez egyre normált)

$$S = k \ln \tilde{z} + \frac{1}{T} \sum_m P_m (E_m - \mu N_m) = k \ln \tilde{z} + \frac{1}{T} (\bar{E} - \mu \bar{N})$$

Itt $\bar{E}$ igazából az U és $\mu \bar{N}$ pedig az N lenne, ha termodinamikai makroszkopikus mennyiséget akarnánk írni.

$$kT \ln \tilde{z} = TS - U + \mu N = -\Phi$$

A Φ -re tehát a következő kifejezés adódik

$$\Phi \equiv -kT \ln \tilde{z} \quad (126)$$

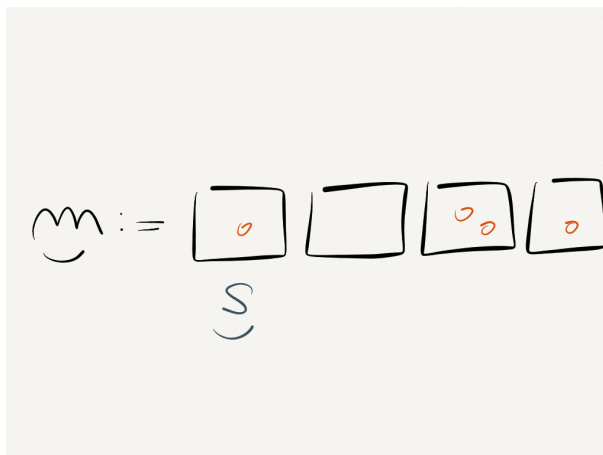
Tehát a $\tilde{z}$ kiszámolása a nagykanonikus tárgyalásmód kulcsa!

$$\tilde{z}(V, \mu, T)$$

Eddig általánosan számoltunk, ami mindenre igaz, most pedig áttérünk az ideális gáz modellre, mert a $\tilde{z}$ -t ki tudjuk majd számolni.

11.2. Független, megkülönböztethetetlen, ideális gáz, Nagykanonikus tárgyalásmódban

Tehát kvantum ideális gáz.



31. ábra.

Ez Bose típusú, hiszen több golyó van egy dobozban (tehát szimmetrizálni kell a hullámfüggvényt). Az s egyrészecskeállapotokat (hullámfüggvényeket) jelent. A dobozba golyókat teszünk, de nem számozzuk meg. A Fermi rendszernél is betöltési szám reprezentációt használjuk. Itt már csak 1-1 golyó lesz egy dobozban, a hullámfüggvényt pedig antiszimmetrizálni kell.

A nagykanonikus tárgyalásban a golyók száma akármennyi és a dobozoké végtelen. Tehát tetszőleges számú golyót kell szétrakni végtelen dobozba.

$$\sum_m \dots = \text{itt használjuk ki, hogy nagykanonikus tárgyalásmód van!} \quad (127)$$

- A Fermi típusúnál:

$$\sum_{N_1=0}^1 \sum_{N_2=0}^1 \dots \sum_{N_s=0}^1 \text{valami mennyiség}$$

- A Bose típusúnál pedig:

$$\sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_s=0}^{\infty} \text{valami mennyiség}$$

A kanonikus tárgyalásmódban nem tudtunk egymástól független összegzéseket venni, hiszen ott rögzített részecskeszámmal dolgoztunk. Ellenben itt, a Fermi féle tárgyalásmódban függetlenül pakoljuk a golyókat, mert nincs rögzítve a számuk. Számoljuk ki egy egyrészecske állapot betöltési átlagát:

$$\overline{N_s} = \sum_m N_s \cdot \frac{e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N_m)}}{\tilde{z}} = \quad (128)$$

Időben fluktuál az, hogy hány golyó van a dobozban. Ennek az átlaga az $\overline{N_s}$. Az N_m mennyiség a mikroállapot betöltöttsége, tehát, hogy hány golyó van éppen a rendszerben. A nagykanonikus leírásnál ez fluktuál. $N_m = \sum_s N_s$. A függetlenség pedig a következő módon teljesül: $E_m = \sum_s \varepsilon_s N_s$.

$$= \sum_m N_s \frac{e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s (\varepsilon_s - \mu)}}{\tilde{z}} = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln \tilde{z}$$

Azaz parciálisan deriválunk egy kiszemelt állapot energiája, mint paraméter szerint. A deriválás során $\sum_{s'} N_{s'} \cdot (\varepsilon_{s'} - \mu)$ szerint deriválunk, ahol s' összegző index szerint megyünk, amiből csak az $s' = s$ tag ad járulékot, hiszen az a kiszemelt állapot szerinti derivált.

Számoljuk ki a nagykanonikus állapotösszeget!

- Fermi típusú rendszerben:

$$\tilde{z} = \sum_{N_1=0}^1 \sum_{N_2=0}^1 \dots e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s (\varepsilon_s - \mu)} = \sum_{N_1=0}^1 \sum_{N_2=0}^1 \dots \prod_s e^{-\frac{1}{kT} N_s (\varepsilon_s - \mu)} =$$

Itt külön kiösszegezhető minden a saját részecskeszámának megfelelően, majd az eredmények összeszorozhatóak

$$= \left[1 + e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_1 - \mu)} \right] \cdot \dots = \prod_s \left[1 + e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_s - \mu)} \right]$$

- Bose típusú rendszerben:

$$\tilde{z} = \sum_{N_1=0}^{\infty} \left[e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_1 - \mu)} \right]^{N_1} \cdot \sum_{N_2=0}^{\infty} \left[e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_2 - \mu)} \right]^{N_2} \cdot \dots = \prod_s \frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_s - \mu)}}$$

Mivel minket igazából az $\ln \tilde{z}$ kifejezés érdekel, vegyünk mindkét oldal logaritmusát.

$$\ln \tilde{z} = \pm \sum_{s'} \ln \left[1 \pm e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_{s'} - \mu)} \right] \quad (129)$$

A $\pm$ arra utal, hogy a felső művelet a Fermi, az alsó pedig a Bose tárgyalásmód. Itt persze megint csak az $s' = s$ tag ad járulékot, amikor az ε_s szerint deriválunk, mert az van a kiszemelt ε_s szerint. A (129) egy végtelen összeg, de

$$\overline{N}_s = -kT \frac{\partial \ln \tilde{z}}{\partial \varepsilon_s} = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \left[\pm \ln \left[1 \pm e^{-\frac{1}{kT} (\varepsilon_s - \mu)} \right] \right] =$$

$$\overline{N}_s^{Fermi} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\varepsilon_s - \mu)} + 1} \quad (130)$$

$$\overline{N}_s^{Bose} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\varepsilon_s - \mu)} - 1} \quad (131)$$

Számoljunk ki még néhány fontos mennyiséget!

$$U = \overline{E} = \sum_s \varepsilon_s \overline{N}_s \quad (132)$$

Azért csak az $\overline{N}_s$ átlagára van szükség, hiszen csak ez fluktuál. A fenti kifejezésben $U(V, \mu, T)$, az egyrészecske állapotok függenek a térfogattól.

$$N = \overline{N} = \sum_s \overline{N}_s = N(V, \mu, T) \quad (133)$$

Érdekes lehet még a következő összefüggés, mely a három intenzív állapotjelző között teremti meg a kapcsolatot.

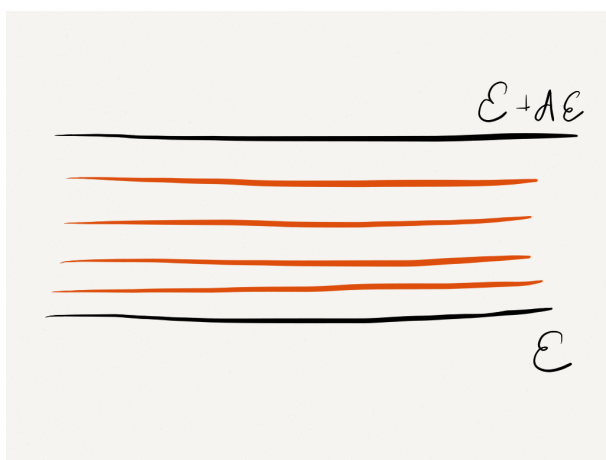
$$pV = -\Phi = kT \ln \tilde{z} = \pm^{18} kT \sum_s \ln \left[1 \pm e^{\frac{1}{kT} (\varepsilon_s - \mu)} \right] \Rightarrow p(\mu, T) \quad (134)$$

¹⁸Ne feledjük, a $\pm$ -ból a felső a Fermi, az alsó a Bose

A nagykanonikus tárgyalásmód egyik hátulütője, hogy nem közvetlenül a megmérhető mennyiségeket kapjuk meg belőle. Kell még egy plusz matekozás, hogy eljussunk oda, ahová szeretnénk. Az $N = \bar{N} = N(V, \mu, T)$ kifejezésben V lineárisan szerepel. Leosztunk vele és invertálunk. $\Rightarrow \mu \left(\frac{N}{V}, T \right) \rightarrow$ ebből pedig lehet nyomást számolni $p = p(\mu, T)$. Így már jó!

A V , N és pV megkapható ugyan a nagykanonikus tárgyalásból, ám ezek nem praktikus mennyiségek. Emiatt mi a μ -re hajtunk, amit az N -ből lehet kifejezni és ezt kell visszahelyettesíteni mindehova, így kapunk majd használható mennyiségeket.

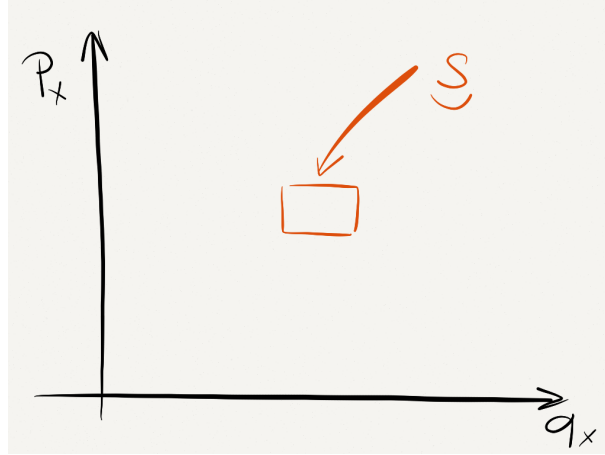
Vegyük például a dobozba zárt elektronok modelljét.



32. ábra.

$$\sum_s \dots f(\varepsilon_s) \rightarrow \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

A dobozba zárt elektronok energiája diszkrét ugyan, de ha a térfogattal tartunk a végtelenhez, ez átmegy folytonosba. Az állapotok száma $\sim d\varepsilon = \rho(\varepsilon)d\varepsilon$, ahol $\rho(\varepsilon)$ az állapot-sűrűség függvény. Megnézzük hogy hány energianívó található a $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ tartományon. A $\rho(\varepsilon)$ egy kvantummechanikai mennyiség, nem a termodinamikából származik. A kvantumfizika az energianívók folytonossá válásával áthajózik a klasszikus fizikába, tehát nézzük meg most egy részecske fázisterét (ami hat dimenziós!).



33. ábra.

Rögzített p mellett mennyi egy adott p -nél kisebb impulzusú egyrészecskeállapotok száma?

$$\frac{V \cdot \frac{4\pi}{3} p^3}{h^3} \quad (135)$$

A számláló egy p sugarú gömb térfogata, a nevező pedig a kváziklasszikus közelítés eredménye. $\tilde{\rho}(p)dp : [p, p+dp]$ között mennyi állapot van? (Tehát az impulzustérben értelmezett gömbhéjon belül hány állapot van?)

$$\frac{V \cdot \frac{4\pi}{3} 3p^2 dp}{h^3} = \tilde{\rho}(p)dp \quad (136)$$

A (136) az impulzustérbeli állapotsűrűség függvény. Hogyan lesz ebből $\rho(\varepsilon)$?

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow d\varepsilon = \frac{p dp}{m}$$

$$\tilde{\rho}(p)dp = \rho(\varepsilon)d\varepsilon = V \frac{4\pi}{h^3} m d\varepsilon \sqrt{2m} \sqrt{\varepsilon} = V(2m)^{3/2} \frac{2\pi}{h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (137)$$

Vegyük észre, hogy $\sqrt{2m}\sqrt{\varepsilon}$ nem más, mint a p .

A $V(2m)^{3/2} \frac{2\pi}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$ kifejezés a keresett $\rho(\varepsilon)$, ez pedig $\sqrt{\varepsilon}$ -nal függ, a többi csak konstans. Oda kell még írni a V elé egy $g = 2s + 1$ tagot, mert (137) önmagában még csak a nulla spinű bozonokra igaz. Hogy mindenre jó legyen, meg kell szorozni a g -vel. Ezt a húzást (a g -vel való szorzást) már nem lehet meggondolni a fázistérben, majd kvantummechanikailag lerendezzük. Ez a tárgyalásmód viszont jó lesz még a fotongáz termodinamikájára is!

12. Tizenkettedik előadás

Múlt órán addig jutottunk, hogy felírtuk a $\rho(\varepsilon) = V(2m)^{3/2} \frac{2\pi}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$ kifejezést, amiben a gyök epszilon előtt szereplő rész igazából egy konstans, tehát maga a $\rho(\varepsilon)$ gyök epszilonos függésű. Az általános relativisztikus összefüggés ε és p között: $\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$.

Fotonokra egzaktul igaz a következő ultrarelativisztikus képlet:

$$\varepsilon(p) = cp$$

Ez az eset akkor valósul meg, ha a kinetikus energia sokkal nagyobb, mint a nyugalmi energia. Ha a nyugalmi energia nulla, akkor az előző állítás mindig fennál, tehát fotonra (aminek nincs nyugalmi tömege) mindig érvényes. Ilyenkor nagyon egyszerű átírni a ρ összefüggést, amivel megkapjuk a fotonok energia állapotosűrűségét:

$$\tilde{\rho} dp \rightarrow \rho(\varepsilon) = V \cdot \frac{4\pi}{h^3 c^3} \varepsilon^2 \quad (138)$$

A (138)-ban még hiányzik a spinfaktor, azt még nem vettük figyelembe. A foton (Bose típusú) egész spinű részecske, spinje 1. Azt gondolnánk, hogy egy hármast kell elé írni, de igazából nem. A fotonok spinjéből csak az a kettő tud megvalósulni, amelyek az impulzus irányába mutatnak (vele, vagy ellentétesen vele). Egy másik magyarázat lehet az, ha úgy képzeljük el a fotont, mint egy elektromágneses hullámot, mely két polarizációs állapottal rendelkezhet. A lényeges különbség abban van, hogy az epszilon kitevője a nem relativisztikus esetben 1/2, relativisztikusan pedig 2.

Írjunk fel még három mennyiséget, melyek fontosak lehetnek.

- Részecskeszám (átlag)

$$\overline{N} = \sum_s \overline{N}_s = \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon - \mu)} \pm 1} =$$

Ne feledjük, a $\pm$ ismét (fentről lefelé) Fermi és Bose rendszert jelent. A képletben szereplő $\rho(\varepsilon)$ a kvantummechanikai számolás következménye, bár a térfogatot (mint egyetlen termodinamikai állapotjelzőt) tartalmazza ez a ró epszilon. Mivel termodinamikai limeszben vagyunk, a V nagy, de csak akkor megyünk el végtelenbe, ha két extenzívet osztunk egymással.

$$= \overline{N}(V, T, \mu) \rightarrow \frac{\overline{N}}{V} = f(T, \mu)$$

A fentiekből látható, hogy a részecskeszám a térfogattól lineárisan függ, amiből az következik, hogy ha leosztunk a térfogattal, akkor a sűrűség már a két intenzív állapotjelző függvénye lesz.

- A másik ilyen mennyiség a belső energia.

$$U = \overline{E} = \sum_s \epsilon_s \overline{N}_s = \int_0^\infty \frac{d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon}{e^{\frac{1}{kT}(\epsilon-\mu)} \pm 1} = U(V, T, \mu) = V \cdot u(T, \mu) \quad (139)$$

- Harmadik összefüggésünk pedig a nyomás és nagykanonikus potenciál összekapcsolására szolgáló Euler összefüggés lesz.

$$\frac{pV}{kT} = -\frac{\Phi}{kT} = \pm \int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon) \ln \left[1 \pm e^{-\frac{1}{kT}(\epsilon-\mu)} \right]$$

Amiket most felírtunk, azokkal egy kvantum ideális gáz termodinamikája kiszámolható. Mindent ki lehet számolni innen. Mondhatnánk, hogy a fi elég lenne, hiszen az fundamentális egyenlet, ám valójában ilyenkor praktikus a fenti két képletet is használni. Nem is igazi állapotegyenlet a harmadik sem, mert a nyomást a kémiai potenciál függvényében kapjuk meg. Ki kellene fejezni μ -t a T és $\frac{\overline{N}}{V}$ függvényében, majd visszahelyettesíteni, úgy már jó lenne.

Érezhető, hogy ez az egyenlet nem a $pV = nRT$ -hez ($pV = NkT$) vezet, hanem valami bonyolultabb egyenlethez.

Hogyan kapjuk meg a kvantum statisztikákból a klasszikus limeszt (Maxwell-Boltzmann statisztikát)? Vizsgáljuk meg a helyzetet két aspektusból.

•

$$\overline{N}_s = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\epsilon_s-\mu)} \pm 1} \rightarrow e^{-\frac{\epsilon_s-\mu}{kT}}$$

Klasszikus limeszben az $e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1$, azaz a kémiai potenciál egy erősen negatív mennyiség, tehát a $-\mu$ egy nagyon nagy mennyiség. A Maxwell-Boltzmann statisztikához, amire felül a nyíl mutat, pontosan ez a tulajdonság kellett. A klasszikus limeszben tehát eltűnik a Fermi és Bose típusú gázok jellege, megszűnik a különbség a kettő közt.

- A másik rész egy állítás lesz!

Állítás: Ha $\rho(\epsilon) \sim \epsilon^l \Rightarrow pV = \frac{1}{l+1}U$. A nyomás és belső energia ilyen egyszerű összefüggéssel kapcsolható össze. Ennek két esete van.

1.

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} : l = \frac{1}{2} \Rightarrow pV = \frac{2}{3}U$$

Ez a kifejezés már ismert lehet a $pV = NkT$ és $U = \frac{3}{2}NkT$ összefüggésből, azonban az általunk felírt összefüggés mindhárom szóban forgó statisztikára igaz (FD, BE, MB), míg a szöveggörnyezetben található két összefüggés külön már csak a MB statisztikára az.

2. Fotongáz:

$$\varepsilon = cp \rightarrow l = 2$$

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

A fotongáz modell a feketetest sugárzás legegyszerűbb modellje. Miről is van szó? Üregrezonátort vizsgálunk, melynek belsejében a hőmérséklet T . Belül állóhullámok alakulnak ki, amelyeknek a falon létrehozott kis réssel lehetőséget biztosítunk a kijutásra, hogy megvizsgálhassuk őket. Azt tapasztaljuk, hogy ezen kicsatolt hullámok energiaspektrumai a Planck-törvényt követik.

Egy másik magyarázat az, hogy az üregrezonátorra gondolhatunk úgy is, mint fotonokra a T hőmérsékletű üregben. A fotonok az edény falán megsemmisülhetnek és keletkezhetnek is ott. Ezeknek a fotonoknak a száma nem rögzített, ezért $\mu = 0$ kell legyen. A fotongáz belső energiája a következő összefüggéssel írható

$$pV = \frac{1}{3}U \sim VT^4,$$

ami nem más, mint a Stefan-Boltzmann törvény. Ebből egyből következik a nyomás és hőmérséklet közötti T^4 -es függés. Ez eltér a klasszikus gáz viselkedésétől, hiszen nem függ a sűrűségtől. Az ilyen rendszer részecskeszáma nem beállítható, maguk a fotonok (edénnyel való ütközések során) állítják be a részecskeszámot. Adott T hőmérsékleten a rendszer nyomása állandó, azaz az izobár és izoterm folyamatok igazából itt ugyanazt jelentik.

Bizonyítás: Felírható a következő: $\rho(\varepsilon) \sim \varepsilon^l \Rightarrow \rho(\varepsilon) = [\varepsilon \rho(\varepsilon)]' \frac{1}{l+1}$, ami kijelöli a parciális integrálás használatának lehetőségét.

$$\frac{pV}{kT} = \pm \frac{1}{l+1} \int_0^\infty [\varepsilon \cdot \rho(\varepsilon)]' \ln \left[1 \pm e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon-\mu)} \right] = \quad (140)$$

A határokon először nullát kapunk (plusz végtelenben a logaritmus miatt, a nullában meg az $\varepsilon \rho(\varepsilon)$ miatt). A deriválást átvisszük a másik tagra, akkor

$$= \pm \frac{1}{l+1} (-) \int_0^\infty d\varepsilon \cdot \varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{(\pm) e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon-\mu)} (-\beta)}{1 \pm e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon-\mu)}} = \quad (141)$$

$$\frac{1}{kT} \frac{1}{l+1} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \cdot \varepsilon \rho(\varepsilon)}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = \frac{pV}{kT}$$

Az integrál értéke pontosan az $U = \overline{E}$. Pontosán emiatt az integrál hasában lévő rész miatt a FD és BE statisztikákra is jó lesz. Ez azért történt meg, mert kiestek a $\pm$ -ok az előbb (a (141)-ből), másrészt mivel a klasszikus tárgyalásmód a kvantum határesetre, az is meglesz belőle. Persze a Fermi és Bose rendszer különbségei már az U -ban vannak eltárolva!

12.1. Degenerált Fermi rendszer - alacsony hőmérsékletű elektron-gáz

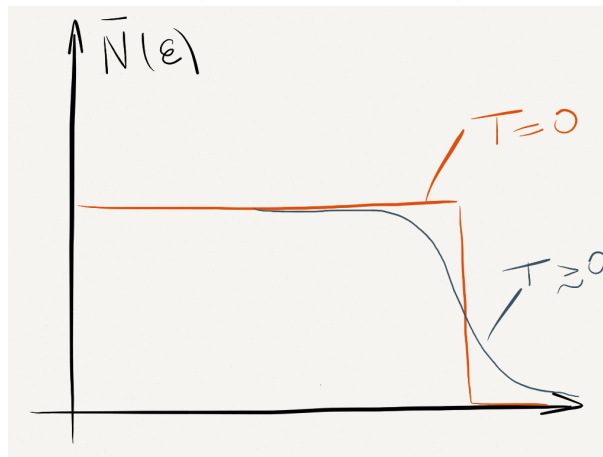
A fémek delokalizált elektronjainak rendszere is ezzel a tárgyalásmóddal kezelendő. A fémek pozitív ionjai leárnyékolják az elektronok között ható Coulomb taszítást. Vezető rendben ez az árnyékolás annyira erős, hogy a Coulomb taszítást el is lehet hagyni. Ilyen módon lehet a fémek elektronrendszerét ideális gáznak tekinteni.

A fémekben szobahőmérsékleten is degenerált gázként kell kezelni az elektrongázt. Régen azt gondolták, hogy az elektronok a rácsrezgésektől függetlenül kezelhetők. Ez végül is ma is így van, hiszen a rácsrezgések egy hosszútávú Coulomb potenciál elleni árnyékolást jelentenek ugyan, de ennél tovább nem vesszük figyelembe őket. Míg nem volt kvantummechanika, az ekvipartíció tétele szerint a fémeknek $(3R/2)$ moláris hőkapacitásának kellett volna lennie, de ez nem igaz, hiszen a fajhőre vonatkozó mérésekben megmutatkozott, hogy ez rossz elképzelés. Itt mutatkozott meg, hogy a problémát kvantumosan kell kezelni!

A kémiai potenciál itt most nem lehet negatív, mert akkor gyakorlatilag nulla betöltöttség lenne $T = 0$ -n. Szemben a klasszikus MB kémiai potenciállal, a Fermi rendszer kémiai potenciálja alacsony hőmérsékleten pozitív.

$$T \approx 0$$

$$\bar{N}_s = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon - \mu)} + 1} \cong \begin{cases} 0, & \text{ha } \varepsilon_s > \mu \\ 1, & \text{ha } \varepsilon_s < \mu \end{cases}$$



34. ábra. A lépcsőfüggvény pontosan μ_0 -nál vág le és ennek kT környezetén érzékelhető az elmosódás.

Ez az eloszlásfüggvény $T = 0$ hőmérsékleten egy szép, éles lépcsőfüggvény. Ha a hőmérséklet egy kicsit magasabb a nullánál, akkor a μ_0 környékén elmosódik egy kT

szélességgel. Mivel a $\mu\left(\frac{\bar{N}}{V}, T\right)$, ezért ami az ábrán szerepel, az igazából egy $\mu_0 = \mu\left(0, \frac{\bar{N}}{V}\right)$. Nevezzük ezt nulla hőmérsékletű kémiai potenciálnak és azt jelenti, hogy ez az a szint, amíg az egyrészecske állapotok be vannak töltve. Igazából nem más ez, mint a Fermi-energia, amit kondenzból már megismerhettünk. Ha összehasonlítjuk a statisztikus fizika nulla hőmérsékletű limeszével, rájövünk, hogy ez a μ_0 igazából a Fermi-energia. Ez az érték csak a részecskeszám sűrűségtől függ $\mu_0 = \mu\left(0, \frac{\bar{N}}{V}\right)$, pont ezt a függvényt szeretnénk kitalálni, hogy hogyan függ tőle.

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} d\varepsilon \cdot \rho(\varepsilon) \cdot \bar{N}(\varepsilon) = \int_0^{E_F} d\varepsilon \cdot \rho(\varepsilon) \cdot 1 = \quad (142)$$

Esetünkben most éppen $\bar{N}(\varepsilon)$ a lépcsőfüggvény, ami azért jó nekünk, mert nem kell a végtelenig integrálni, elég az E_F -ig (jegyezzük meg, hogy $T = 0$ -ban igaz, amiket most mondunk!).

$$= V \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \left[\varepsilon^{\frac{3}{2}} \right]_0^{E_F} = V \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^3} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{3/2}$$

Ebből pedig

$$E_F = \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} \quad (143)$$

A (143) a Fermi energia sűrűségtől való függése. Írhattuk volna a következő alternatív felírást is:

$$\int_0^{E_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \cdot 1 = C \cdot \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} E_F \rho(E_F), \text{ ahol } \rho(\varepsilon) = c \cdot \varepsilon^{1/2}$$

Felvetődik a kérdés, hogy milyen hőmérsékleteken kell így tárgyalni a dolgokat? Vezessük be a Fermi hőmérsékletet.

$$kT_F \equiv E_F \quad (144)$$

A degenerált leírásmód akkor alkalmazható joggal, ha $T \ll T_F$ (ezt nevezzük degenerált Fermi gáznak). Ha pontosan az ellenkezője teljesül, azaz $T \gg T_F$, akkor MB statisztikát kell használni, klasszikussá válik a Fermi gáz. Mi számít degenerált Fermi gáznak? Hát pontosan a fémekben lévő delokalizált elektronok rendszere kezelendő így. Az elektronok Fermi hőmérséklete $\sim 10000^\circ\text{C}$ nagyságrendű, azaz a szobahőmérséklet tényleg nullának számít hozzájuk viszonyítva.

Ám például a hélium atom spinjét a magspin dönti el, azaz hogy az egész atom Bose, vagy Fermi típusú lesz, a magspintól függ. A hélium 4 izotóp egy Bose, a hélium 3 pedig egy Fermi részecske. Képzeljünk el egy ${}^3\text{He}$ -ből álló gázt. Ennek a Fermi hőmérséklete kb. fél kelvin körül van. Itt már a szobahőmérséklet sokkal nagyobb, mint T_F . Hogyan lehet erre a karakterisztikus hőmérsékletre becslést adni?

$$kT_F \equiv E_F \rightarrow T_f = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{h^2}{2mk}$$

A nagy különbség a hélium és elektrongáz között pontosan a tömeg miatt van, hiszen az a nevezőben található. A hélium 3 tömege az elektronokénak durván tízezerszerese, ettől ilyen kevés a Fermi hőmérséklete. Emiatt, rendes gázokra nem szoktuk a kvantumstatisztikát használni, túl alacsony hőmérsékleten pedig már amúgy is folyadékok ezek a gázok.

Megadunk néhány Fermi hőmérsékletet

Anyag	T_F [°K]
Na	$3.77 \cdot 10^4$
Fe	$13 \cdot 10^4$
Cu	$8.16 \cdot 10^4$

1. táblázat. Néhány anyag Fermi hőmérséklete

Ahogy az 1. táblázatban is látható, a fémek Fermi hőmérséklete nagyon magas, emiatt kell degeneráltan számolni. A delokalizált elektronokat tehát kvantumosan kell tárgyalni (nem csak a termodinamikáját, hanem pl. a vezetési jelenségeket is, hiszen csak így kapunk a kísérlettel megegyező elméleti leírást)!

A klasszikus tárgyalásmódnál a hőmérsékleti hullámhosszal definiáltuk a klasszikus tárgyalásmód érvényességét. Tegyük ezt meg most is.

$$T \gg T_F : \text{MaxBolt} \Leftrightarrow \lambda_T \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Így azt mondhatjuk, hogy akkor klasszikus a Fermi gáz, ha az ritka, vagy magas a hőmérséklete, illetve akkor kezelendő degeneráltként, ha sűrű, vagy alacsony a hőmérséklete. Írjuk fel a degenerált Fermi-rendszer energiáját

$$U = \int_0^{E_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \cdot \varepsilon = C \cdot \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} E_F \cdot \bar{N} \quad (145)$$

A $\rho(\varepsilon)$ most is (a (145)-ben) egyenlő $C \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}$.

$T = 0$ -nál a termodinamikai belső energia = az alapállapot energiával. Egy makroszkopikus rendszer abszolút nulla fokon az alapállapotában van. Magasabb szintek csak akkor jöhetnek szóba, ha a termikus gerjesztéseket is figyelembe vesszük. Azt kaptuk tehát, hogy az alapállapot energiája nem nulla! Azért ez meglepő, hiszen azt hinnénk, hogy a nulla szinten nullát kapunk, hiszen csak kinetikus energia lenne az energiában, de ha nincs mozgás, itt is nullát várunk.

A feloldást a Pauli-elv adja, hiszen az alapállapotnál mi bepakolnánk mindent a legalacsonyabb energiájú dobozba, de nem tehetjük, hiszen az kimondja, hogy egy dobozba

csak egy részecske kerülhet. Kénytelenek vagyunk a dobozokat bepakolni egészen a Fermi energiáig. Tehát a Pauli-elv következménye, hogy $T = 0$ ban a Fermi rendszer energiája határozottan pozitív. Bose rendszernél persze mindent bepakolhatunk a nulla energiájú dobozba!

A Pauli-elv egy másik következménye: az elektrongáz nyomással rendelkezik abszolút nulla hőmérsékleten.

$$U = \frac{3}{2}pV \Rightarrow \frac{2}{3}\frac{3}{5}E_F \frac{\overline{N}}{V} = p$$