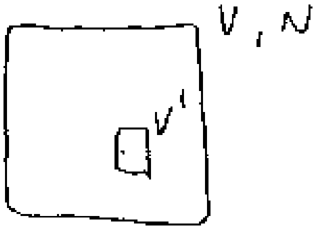
① Sűrűségingadozások ideális gázban

- A részecskeszám eloszlása résztérfogatban



$\Rightarrow \frac{N}{V}V'$ db, de ez is fluktuál $\rightarrow p(n)$ — valószg. h. n db atom van V' térfogatban

Ekkor tét. f. tétel. ↳ egyenletes eloszlást ($\frac{V'}{V}$ valószg.-gel V-ben)
↳ független

Binom.-eloszlás = Bernoulli-eloszlás: $p(n) = \binom{N}{n}\left(\frac{V'}{V}\right)^n\left(1-\frac{V'}{V}\right)^{N-n}$

- Várható érték: $\bar{n} = \sum_{n=0}^{N} p(n)\cdot n = N\cdot\frac{V'}{V}$

Szórásnégyzet: $\overline{\Delta n^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = N\frac{V'}{V}\left(1-\frac{V'}{V}\right)$

Mj: generátorfv. def. $G(z) = \sum_{n=0}^{N} p_n z^n$

momentumok: $\alpha_n = \langle x^n\rangle = \overline{x^n} = M(x^n) =$

$$= \left(z\frac{\partial}{\partial z}\right)^n G(z)\Big|_{z=1}$$

-

várh. ért: $M(x) = G'(1)$

szórásnégyzet: $\sigma_x^2 = G''(1) + G'(1) - (G'(1))^2$

- Termodinamikai határeset vizsgálata.

Avogadro-szám: $N = 10^{23} \sim \infty$

Módszer: $\left.\begin{array}{l} \bullet N \rightarrow \infty \\ \frac{V'}{V} \rightarrow 0 \end{array}\right\}$ $\bullet \rho = \frac{N}{V} =$ áll ($\bar{n} = \overset{\lambda}{N\frac{V'}{V}} =$ áll.)

$(\bullet V \rightarrow \infty)$ De: $\overline{\Delta n^2} = N\frac{V'}{V}$ lesz!

-

↳ Poisson-eloszlás lesz. $p(n) \approx \frac{\left(\overset{\rho}{\left(\frac{N}{V}\right)}V'\right)^n}{n!} e^{-\overset{\rho}{\frac{N}{V}}V'}$

Mérés pontossága – relatív szórásnégyzet:

$$\frac{\overline{\Delta n^2}}{\bar{n}^2} = \frac{1}{N\frac{V'}{V}} = \frac{1}{\bar{n}}$$

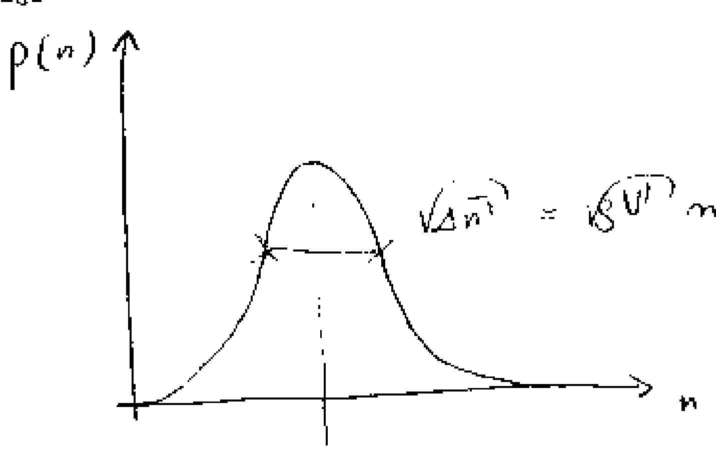
relatív szórás: $\frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}$ $\longrightarrow$ fluktuációk az átlagérték körül

Ha $\bar{n}$ (V' térf.-ban lévő részecskék számának várh. ért.-e)

kicsi: fluktuál, a mérés nem lesz pontos

nagy: a várható értéket méri (makroszkopikus rsz.)

Poisson-elo:



V' nő: eloszlás jobbra, szélessége is nő $\sqrt{V'}$-vel arányosan.

$\longrightarrow$ relatív szélesség csökken

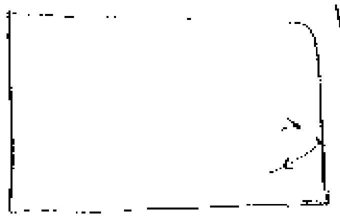
$\frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} = \frac{1}{\sqrt{\rho V'}}$ csökken

Megjegyzés: Poisson levezetése

(2) Az ideális gáz állapotegyenlete

Bernoulli-formula: kapcsolat a nyomás és az atomok átlagos kinetikus energiája között, a hőmérséklet kinetikai értelmezése

Bernoulli gondolatmenete (atomokat golyónak veszi):



Nyomás: falba ütköznek
sokan vannak
időben kiátlagolva: átl. erő

$\frac{F}{A} = p$ (nyomás), $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ imp.

legyen L hosszú kocka: $V = L^3$

Ütközés: energia megmarad,
impulzus adott komp.-a előjelet vált.

Két ütközés közt eltelt idő: $t = \frac{s}{v}$ $\quad s = 2L$ $\quad v = \frac{p}{m}$ imp

$|p| = 2|p_x|$?

$$t = \frac{2L}{\frac{2|p_x|}{m}} = \frac{2Lm}{|p_x|}$$

Δt alatt átadott impulzus (erő):
$$p \cdot \frac{\Delta t}{t} = 2|p_x| \frac{\Delta t}{\frac{2Lm}{|p_x|}} = \frac{p_x^2 \Delta t}{mL}$$

Időegység alatt ($\Delta t = 1$): $\frac{p_x^2}{mL} = F_{x,\alpha}$ (1 részecske)

A falra ható erő: $p = \frac{F}{A}$, $A = L^2$ (nyomás) $\quad F = p L^2 = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{p_{x\alpha}^2}{mL}$

$$p = \frac{1}{L^3} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{p_{x\alpha}^2}{m} = \frac{1}{V} N \frac{\overline{p_x^2}}{m} \qquad \overline{p_x^2} = \frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N} p_{x\alpha}^2$$

mert a részecskék függetlenek.

Feltételezés: nincs kitüntetett irány — $\overline{p_x^2} = \overline{p_y^2} = \overline{p_z^2} =$

$$= \overline{p_x^2} = \frac{1}{3}\overline{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} = \frac{1}{3}\overline{p^2} \text{ imp}$$

kinetikus energia: $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow \frac{1}{3}\overline{p^2} = \frac{2}{3} m \bar{\varepsilon}$

Nyomás: $p = \frac{N}{V}\frac{2}{3}\bar{\varepsilon}$

Tapasztalat a termodinamikából: $pV = N k_B T = N_A k_B T$

$\Downarrow$ 1 mólnyi anyagra

$$\Rightarrow \quad p = \frac{N_A k_B T}{V} = \frac{N}{V}\frac{2}{3}\bar{\varepsilon}$$

$$k_B T = \frac{2}{3}\bar{\varepsilon}$$

T : hőmérséklet!

Nem kell alakú edényre:

mozgásegyenletek: $\underline{F}_\alpha = \dot{\underline{p}}_\alpha \quad \alpha = 1 \ldots N \quad \forall$ részecskére $\quad / \cdot \underline{r}_\alpha$; ?

$$\frac{d}{dt}\sum_{\alpha=1}^{N}(\underline{p}_\alpha \cdot \underline{r}_\alpha) = \sum_\alpha (\dot{\underline{p}}_\alpha \cdot \underline{r}_\alpha + \underline{p}_\alpha \cdot \underbrace{\dot{\underline{r}}_\alpha}_{v_\alpha = \frac{p_\alpha}{m}}) =$$

$$= \sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha + \underbrace{\sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{m}}_{\substack{2\sum_\alpha \varepsilon_\alpha \\ \text{kin. energia}}}$$

Mert: $\underline{F}_\alpha \cdot \underline{r}_\alpha = \dot{p}_\alpha \underline{r}_\alpha = m \ddot{\underline{r}}_\alpha \underline{r}_\alpha \quad \left(\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\underline{r}_\alpha^2\right) - \dot{\underline{r}}_\alpha^2$

$$\underline{\sum_\alpha \underline{F}_\alpha \cdot \underline{r}_\alpha} = \sum_\alpha \dot{\underline{p}}_\alpha \underline{r}_\alpha = \sum m \ddot{\underline{r}}_\alpha \underline{r}_\alpha = \underline{\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\sum_\alpha m \underline{r}_\alpha^2} - \underline{\sum_\alpha m \dot{\underline{r}}_\alpha^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{1}{2}\sum_\alpha m \underline{r}_\alpha^2 = \sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha + \cancel{\frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{1}{2}}\sum_\alpha m \dot{\underline{r}}_\alpha^2$$

Időbeli átlag def: $$\overline{A}(t) = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_{t_0}^{t_0+t} A(t')\,dt'$$

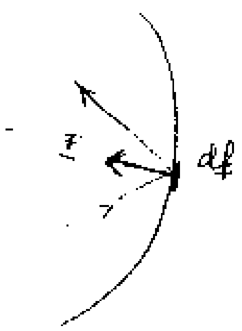
Deriváltak átlagolása: $$\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_{t_0}^{t}\frac{\partial A(t')}{\partial t}\,dt' = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\left(A(t_0+t) - A(t_0)\right) = 0$$

véges

$$\overline{\frac{d}{dt}\sum_\alpha p_\alpha \cdot \underline{r}_\alpha} = \underbrace{\overline{\sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha}}_{\text{def. viriál}} + \underbrace{\overline{2\sum_\alpha \varepsilon_\alpha}}_{\substack{\text{fölösleges} \\ \text{az átlagolás,} \\ \text{mert } \varepsilon_\alpha \text{ állandó}}} = 0$$

Viriáltétel: $$\underbrace{\sum_\alpha \varepsilon_\alpha}_{\text{kin. energia}} = -\frac{1}{2}\,\underbrace{\overline{\sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha}}_{\text{viriál}}$$

Alkalmazás az id. gázra:



$$\underline{F} = -p\,d\underline{f} = \cancel{-p\underline{n}\,df}$$

$$\sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha = -\int_{\text{felület}} p(\underline{n}\,\underline{r})\,df = -\int_{\text{felület}} p\,\underline{r}\,d\underline{f}$$

$$= -p\int_{\text{térfogat}} \operatorname{div}\underline{r}\,dV = -3pV$$

Viriáltétellel: $$2\sum_\alpha \varepsilon_\alpha = 3pV$$

A nyomás: $$p = \frac{2}{3}\frac{1}{V}\sum_\alpha \varepsilon_\alpha = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\bar{\varepsilon} \quad ; \quad \bar{\varepsilon} = \frac{1}{N}\sum_\alpha \varepsilon_\alpha$$

az edény alakjától függetlenül.

Ha nem id. gáz, van kölcs. hat. két atom között.

$$\underline{F}_\alpha = \sum_{\substack{\alpha' \\ (\alpha'\neq\alpha)}} \underline{F}_{\alpha\alpha'}\underbrace{(\underline{r}_\alpha - \underline{r}_{\alpha'})}_{\text{r-től függ}} \quad \text{és} \quad \underline{F}_{\alpha\alpha'} = -\underline{F}_{\alpha'\alpha}$$

indexeket felcserélve

$$\sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha = \sum_\alpha \sum_{\substack{\alpha' \\ (\alpha'\neq\alpha)}} \underline{F}_{\alpha\alpha'}\,\underline{r}_\alpha = \sum_\alpha \sum_{\substack{\alpha' \\ (\alpha\neq\alpha')}} \underline{F}_{\alpha'\alpha}\,\underline{r}_{\alpha'}$$

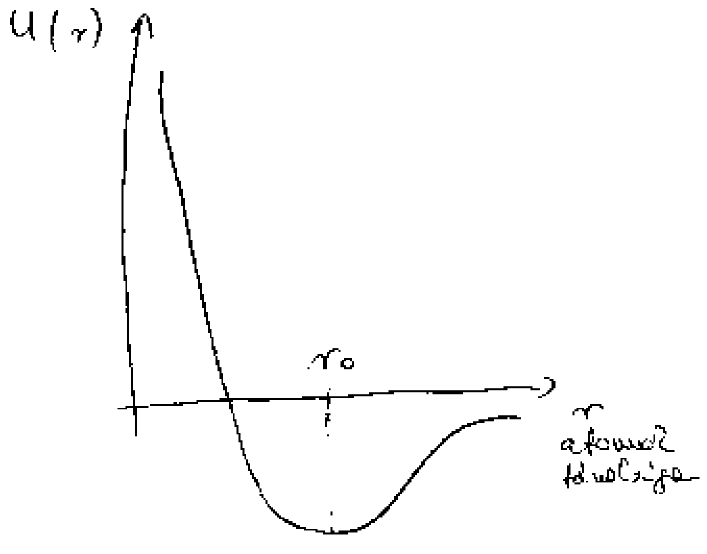
$$\overline{\sum_\alpha \underline{F}_\alpha \underline{r}_\alpha} = \frac{1}{2}\overline{\left(\sum_\alpha\sum_{\alpha'} \underline{F}_{\alpha\alpha'}\,\underline{r}_\alpha + \sum_\alpha\sum_{\alpha'} \underline{F}_{\alpha'\alpha}\,\underline{r}_{\alpha'}\right)} =$$

$$= \frac{1}{2}\overline{\sum_\alpha\sum_{\substack{\alpha' \\ (\alpha'\neq\alpha)}} \underline{F}_{\alpha\alpha'}\cdot\underbrace{(\underline{r}_\alpha - \underline{r}_{\alpha'})}_{\text{különbségi koordináták}}}$$

Ezt hozzá kell adni az ütközésektől származó viriálhoz.

Ekkor: $$pV = NkT - \frac{1}{6}\overline{\sum_\alpha\sum_{\substack{\alpha' \\ (\alpha'\neq\alpha)}} \underline{F}_{\alpha\alpha'}(\underline{r}_\alpha - \underline{r}_{\alpha'})}$$ állapotegyenlet

Kölcsönhatási potenciál.



erős taszító kölcs.hat

gyengülő vonzó kölcs. hat. $\sim \frac{1}{r^7}, \frac{1}{r^6}$

Erre modell: merev gömbökként képzeljük el az atomokat.

Semleges részecskéknél is van vonzás: dipólmomentum csak átlagértékben 0.

Mikor elhanyagolható a kölcs. hat.:

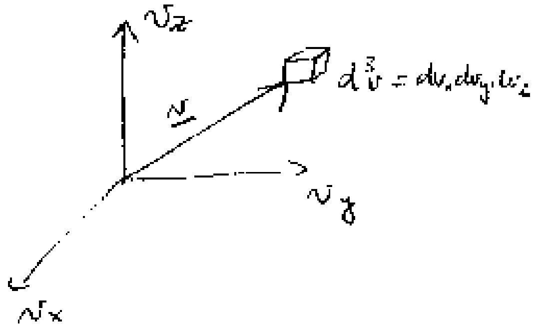
$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg r_0$$

Ezzel feltételezhetjük, hogy egymástól függetlenül mozognak.

3.) Az atomok sebességeloszlása ideális gázban

A sebességeloszlás értelmezése. A Maxwell-féle seb. elo. levezetése, koncentrikus... egy. kísérleti ellenőrzés, spektrumvonalak Doppler-kiszélesedése.

Mi a valószínűsége, hogy a mért sebesség egy-egy komponense egy adott intervallumba esik?

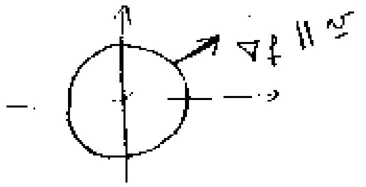


$$P(\underline{v}, d^3\underline{v}) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{sűrűségfv}}}{f(\underline{v})}\, d v^3 = f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z$$

Két feltétel: $- \; f(|\underline{v}|)$

$- \; f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x) g(v_y) g(v_z)$ függetlenek

$f(\underline{v}) = \text{áll}$ ill. $|\underline{v}| = \text{áll}$ felület: koncentrikus gömbök



$$\Rightarrow \frac{1}{v_x}\frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{1}{v_y}\frac{\partial f}{\partial v_y} = \frac{1}{v_z}\frac{\partial f}{\partial v_z} \quad ?$$

$$\frac{1}{v_x} g'(v_x) g(v_y) g(v_z) = \frac{1}{v_y} g(v_x) g'(v_y) g(v_z) = \frac{1}{v_z} g(v_x) g(v_y) g'(v_z) \quad / : g(v_x) g(v_y) g(v_z)$$

$$\frac{1}{v_x}\frac{g'(v_x)}{g(v_x)} = \frac{1}{v_y}\frac{g'(v_y)}{g(v_y)} = \frac{1}{v_z}\frac{g'(v_z)}{g(v_z)}$$

Csak úgy lehet, ha konstans: $\overset{\shortparallel}{-2\alpha^2}$

$$\frac{1}{v_i}\frac{g'(v_i)}{g(v_i)} = -2\alpha^2 \qquad i = x, y, z$$

$$\frac{1}{v}\frac{dg}{dv}\frac{1}{g} = -2\alpha^2 \qquad \text{Szétválasztás.}$$

$$\int \frac{1}{g}\, dg = \int -2\alpha^2 v \, dv \qquad / \int$$

$$\ln g = -2\alpha^2 \frac{v^2}{2} + \ln C$$

$$g(v_x) = C e^{-\alpha^2 v_i^2} \qquad \forall i \qquad \text{Gauss-eloszlás}$$

Normálásból $C = \sqrt{\frac{\alpha^2}{\pi}}$, mert $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_i)\,dv_i = C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 v_i^2}\,dv_i = C\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{\alpha^2}{\pi}}$$

$$g(v_i) = \sqrt{\frac{\alpha^2}{\pi}}\, e^{-\alpha^2 v_i^2}$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha^2(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$$

Mj: az egyes m. észleléséből még mindig nem tudunk semmit.

α-t úgy kell meghatározni, hogy igaz legyen az id. gáz állapotegyenlete (= Bernoulli-formula):

$$p = \frac{N}{V}\frac{2}{3}\bar{\varepsilon} = \frac{N}{V}\frac{1}{3}m\overline{v^2} = \frac{N}{V}m\overline{v_i^2} = \frac{N}{V}k_BT$$

$$\overline{v_i^2} = \frac{k_BT}{m}$$

$$\overline{v_i^2} = \int_{-\infty}^{\infty} g(v_i)\cdot v_i^2\,dv_i = \sqrt{\frac{\alpha^2}{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 v_i^2}\cdot v_i^2\,dv_i =$$

$$= \sqrt{\frac{\alpha^2}{\pi}}\,\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^3} = \frac{1}{2\alpha^2} = \frac{k_BT}{m}, \text{ mert } \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2y^2}y^2\,dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3}$$

$$\alpha^2 = \frac{m}{2k_BT}$$

Maxwell-féle sebességeloszlás:

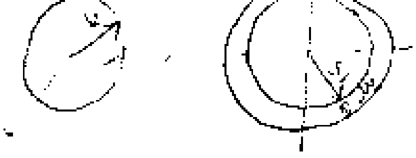
$$g(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\, e^{-\frac{mv_i^2}{2k_BT}}$$

Mj: $\frac{mv^2}{2} = \varepsilon_{mozg.}$

$$f(\underline{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m|\underline{v}|^2}{2k_BT}}$$

Normális elo. $m = 0$, $\sigma_{v_i} = \frac{k_BT}{m}$ ~~, ill. $\sigma_v = \frac{3k_BT}{m}$~~

Sebességek nagyság szerinti eloszlása:



$$P(v, dv) = F(v)\,dv = f(\underline{v})\cdot 4\pi v^2\,dv$$

↳ értelmezés: alapfüggvény × mennyiség

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$

Első kettő: legvalószínűbb sebesség $v^* = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$

seb. várh. ért.-e $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{k_BT}{m}}$

} karakterisztikus sebességek

v^* : $F(v)$ -nek hol van max-a

$$\frac{d F(v)}{d(v^2)} = 0$$

$$\frac{d\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}\right)}{d(v^2)} = e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} + v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}\left(-\frac{m}{2k_BT}\right) = 0$$

$$1 = \frac{mv^2}{2k_BT}$$

$$v^2 = \frac{2k_BT}{m}$$

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \sim \sqrt{\frac{k_BT}{m}}$$

$\bar{v}$: v átlagát számoljuk

$$\int_0^\infty F(v)\, v\, dv = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}\, dv$$

$$\int_0^\infty y^n e^{-ay^2} dy = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a^{\frac{n+1}{2}}}$$

$n=3$ most: $$\int_0^\infty y^3 e^{-ay^2} dy = \frac{\Gamma\left(\frac{4}{2}\right)}{2a^2} = \frac{\Gamma(2)}{2a^2}$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad n \in \mathbb{N}$$

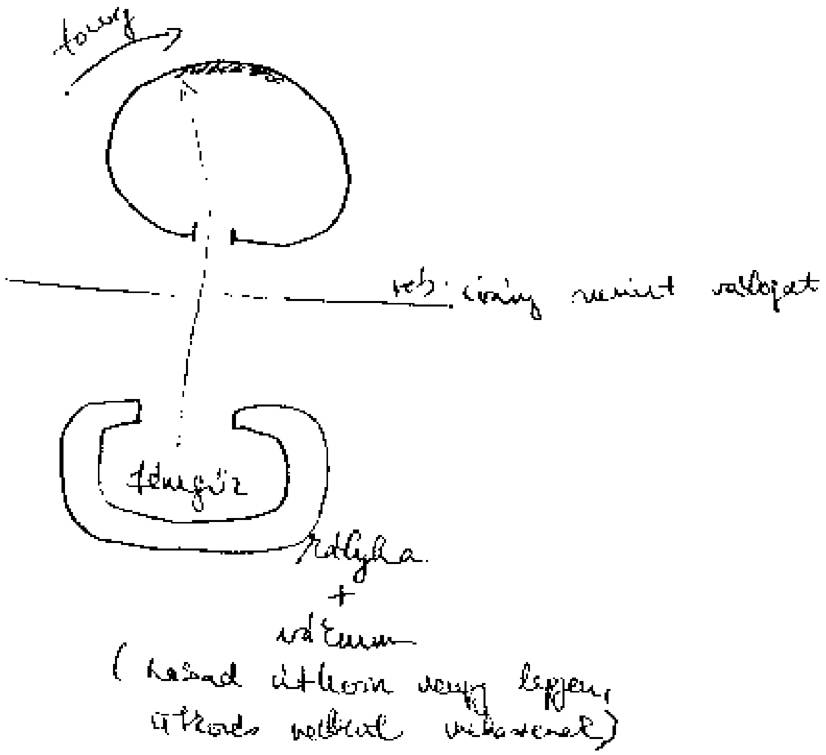
$$a = -\frac{a}{2k_BT}$$

$$\Gamma(2) = 1$$

$$\bar{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{1}{2\left(\frac{m}{2k_BT}\right)^2} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{k_BT}{m}} \sim \sqrt{\frac{k_BT}{m}}$$

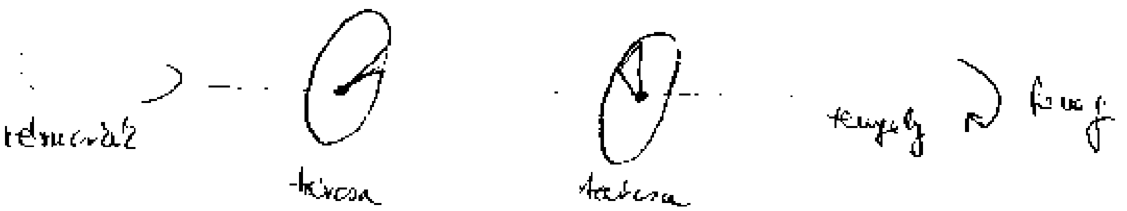
Nagyságrendileg ugyanaz.

Kísérletek:



Hol éri a lecsapódás a hengerben
— állapotfüggőség.

(hasad áthatol vagy legyen, áthatol nélkül viharzónál)



Csak adott sebességű tud átmenni.

Stem: valószínűségi eloszlás segítségével méri a Maxwell-féle sb.-elo-t (Maxwell-elo.).

Spektrumvonalak:

Spektrum: valamely gáz alapáll.-ba visszatérve sugároz-
↓
spektrométer

E_{gerj}

E_{alap}

$h\nu_0 = E_g - E_a$

Doppler-eff.: adott frekv.-val sugároz a közeledő és távolodó atom.

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v_x}{c}$$ → közeledés v. távolodás sebessége

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{v_x}{c}\right) \qquad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}\ ?$$

I intenzitással kilépő fény egy frekvenciaintervallumba esésének valószín. Maxwell-eloszlást követ, v_x-et lecserélve:

$$I(\nu)\,d\nu = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\; e^{-\frac{m}{2k_BT}\overbrace{\frac{c^2}{\nu_0^2}(\nu-\nu_0)^2}^{v_x^2}}\;\frac{c}{\nu_0}\,d\nu$$

Normális elo.: $m = \nu_0$, $\sigma = \frac{k_B T}{m}\frac{c}{\nu_0}$

félértékszélesség: $$e^{-\frac{m}{2k_BT}\frac{c^2}{\nu_0^2}(\nu-\nu_0)^2} = \frac{1}{2}$$

$$2(\nu-\nu_0) = 2\frac{\nu_0}{c}\left(\frac{2k_BT}{m}\ln 2\right)^{\frac{1}{2}}$$

Emiatt van a Doppler-kiszélesedés.

Elhanyagolhatja a finomfelbontóképességet.

Természetes vonalszélesség is van a sugárzási térrel való kölcsönhatás miatt.

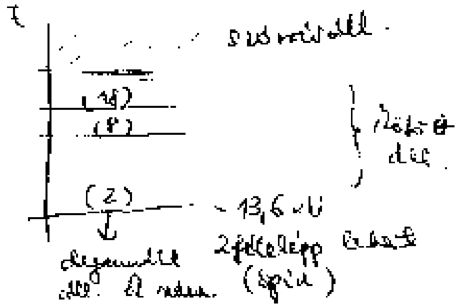
Ezzel is ki lehet mérni

4.) Stacionárius kvantumállapotok multiplicitása

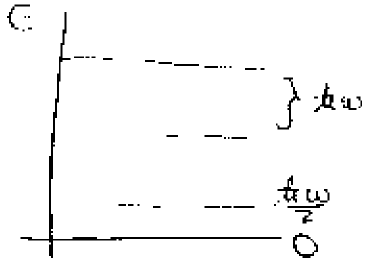
Az állapot multiplicitásának fogalma. A multiplicitás meghatározása bináris atomok és lin. oszcillátorok esetében. A mult. értelmezése klasszikus mechanikai rendszerekben a korrespondencia elv alapján. Termodin. határeset vizsgálata, multiplicitás fv. logaritmusának extenzív jellege.

Multiplicitás fogalma: hányféleképp tudunk adott rendszer esetén egy energiaszinten elhelyezni.

Hidrogénatom:



lin. oszcillátor:



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

$n \in \mathbb{Z}$

Térbeli oszcillátor: $E_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)$

Ált.: x-, y-, z- 3 db
lin. osc. összege

Felsőbb degenerált energiaszintek:

$n_x = n_y = n_z = 0 \quad E = \frac{3}{2}\hbar\omega \quad g = 1$

1 0 0
0 1 0
0 0 1
$E = \hbar\omega\left(\frac{3}{2} + 1\right) \quad g = 3$

2 0 0
0 2 0
0 0 2
1 1 0
1 0 1
0 1 1
$E = \hbar\omega\left(\frac{3}{2} + 2\right) \quad g = 6$

Bináris atomok: 2 energiaszint
pl. paramágneses stb.

$\varepsilon^+ = +\varepsilon$

$\varepsilon^- = -\varepsilon$

Vegyünk: N db atom, függetlenekkel feltételezzük

N^+ : ε^+ energiájúak

N^- : ε^- en.

$N = N_+ + N_-$ adott

A teljes energia: $E = (N_+ + N_-)\varepsilon = M \cdot \varepsilon \qquad M = N_+ - N_-$

$\quad \parallel$

$(2N_+ - N)\varepsilon$

$\Rightarrow N_+ = \frac{N+M}{2}$

$N_- = \frac{N-M}{2}$

$g(N, N^+) = \binom{N}{N^+}$ összes állapot száma: $\sum_{N^+=0}^{N} \binom{N}{N^+} = 2^N$

$$g = \binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+!\,(N^+ - N)!} = \frac{N!}{N^+!\,N^-!}$$

Stirling-formula: $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}$ $\quad n \gg 1 \quad$ hiba: $O\left(\frac{1}{n}\right)$

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi n \approx n \ln n - n$$

$$\ln g = \ln N! - \ln N_+! - \ln N_-! =$$

$$= N \ln N - \cancel{N} - N_+ \ln N_+ + \cancel{N_+} - N_- \ln N_- + \cancel{N_-} =$$

$$= N_+ \ln N + N_- \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- =$$

$$= -N_+ \ln \frac{N_+}{N} - N_- \ln \frac{N_-}{N} =$$

$$= N\left(-\frac{N_+}{N} \ln \frac{N_+}{N} - \frac{N_-}{N} \ln \frac{N_-}{N}\right) + \text{hiba} = \dots$$

Termodin. határeset: • $N \to \infty$

~~E = áll. → E/N → ... áll.~~

• $\frac{E}{N} = \text{áll.}$ $\qquad \frac{N^+}{N} = \text{áll}$

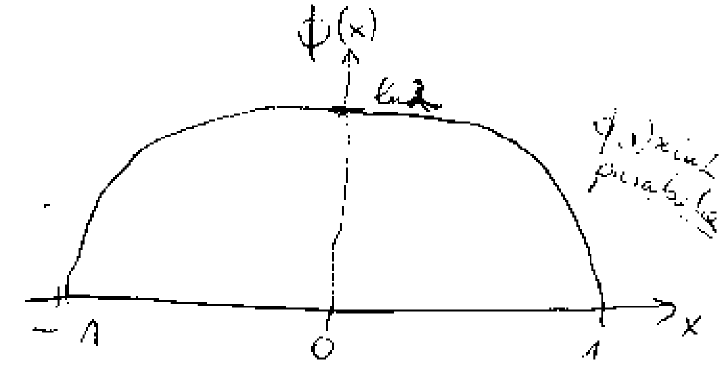
$M \to \infty$ $\qquad N^- \to \infty$

Egy részecskére jutó energia átlagértéket rögzítjük $\frac{E}{N} = \text{áll.}$

$$= N\left(-\frac{N+M}{2N} \ln \frac{N+M}{2N} - \frac{N-M}{2N} \ln \frac{N-M}{2N}\right) =$$

$$= N\left(-\frac{1+\frac{M}{N}}{2} \ln \frac{1+\frac{M}{N}}{2} - \frac{1-\frac{M}{N}}{2} \ln \frac{1-\frac{M}{N}}{2}\right) =$$

$$= N\,\phi\left(\frac{M}{N}\right) \qquad \phi(x) = -\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2}$$



$\phi(0) = \ln 2 \qquad (g = 2^N)$

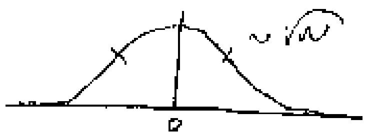
$\ln g(N, N_+) = N\phi\left(\frac{M}{N}\right)$

$g(N, N_+) = e^{N\phi\left(\frac{M}{N}\right)}$

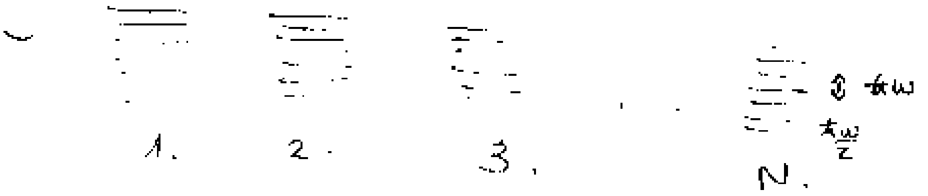
Sorfejtés: $\phi(x) = \ln 2 - \frac{1}{2}x^2$

$$g = e^{N \ln 2}\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{M}{N}\right)^2 N} = 2^N e^{-\frac{1}{2}\frac{M^2}{N}}$$

Gauss-eló:



Lineáris oszcillátorok: N db, azonos frekvencia



Teljes rendszer energiája: $E = \sum_{i=1}^{N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = N\frac{\hbar\omega}{2} + M\hbar\omega$

Hányféleképp valósulhat meg egy adott M: ismétléses kombináció.

$M = \sum_{i=1}^{N} n_i \qquad n_i \in \mathbb{Z}$

$M \in \mathbb{Z}$

$$g(N,M) = \binom{M+N-1}{M} = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

Termodin. határeset: $N \to \infty$

$$\frac{E}{N} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{M}{N}\hbar\omega = \text{áll.} \qquad \frac{M}{N} = \text{áll.}$$

Stirling-formula: $\ln n! \approx n\ln n - n$

$$\ln g(N,M) = (M+N \cancel{-1})\ln(M+N) - (M+N) -$$

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

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

$$= N\ln(M+N) + M\ln(M+N) - M\ln M - \underbrace{N\ln N}_{N+M-M} =$$

$$\left(= N\ln\frac{M+N}{N} + M\ln\frac{M+N}{M}\right)$$

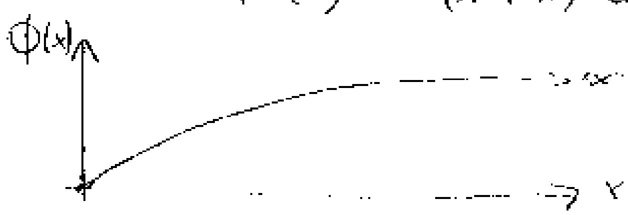
$$= N\ln(M+N) + M\ln(M+N) - M\ln M - N\ln N + M\ln N - M\ln N =$$

$$= N\ln\frac{M+N}{N} + M\ln\frac{M+N}{N} + M\ln\frac{N}{M} =$$

$$= (N+M)\ln\frac{M+N}{N} + M\ln\frac{N}{M} =$$

$$= N\left(\left(1+\frac{M}{N}\right)\ln\left(1+\frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N}\ln\frac{M}{N}\right) = N\,\Phi(x)$$

$$\Phi(x) = (1+x)\ln(1+x) - x\ln x$$



Minél nagyobb az energia, annál többféleképp lehet szétosztani az állapotokat.

Klasszikus mechanikában: nem lehet megszámolni az állapotokat.
→ kvantumklasszikus gondolkodás

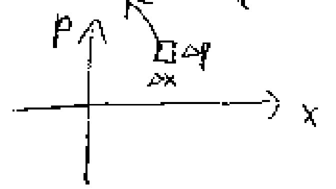
Ezért korrespondancia-elv: klasszikus m. a kvantummechanika határesete.

Kv. mecha: koordináta és imp. egyszerre nem mérhető:

$$\Delta x \Delta p \simeq h$$

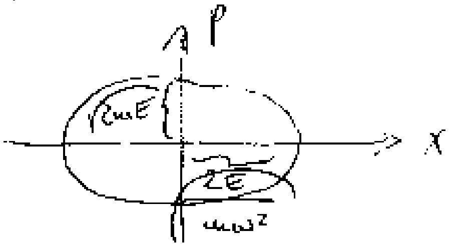
Fáziscella def: a cellán belüli pontok közt nem lehet különbséget tenni. Legyen ez egy állapot. Területe: h.

Fázistér:



Energia klasszikusan $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} \overset{D}{m\omega^2} x^2$

Fázistér:



$H = E$ = áll. felületet egy ellipszist ad → trajektória

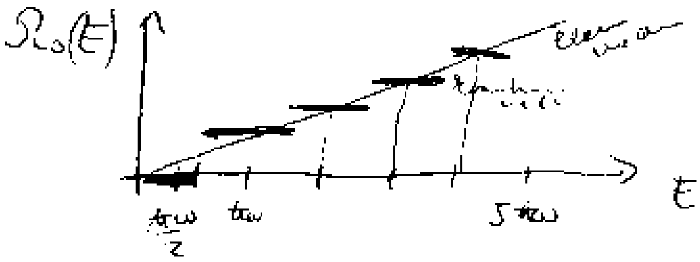
Mert $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = E \quad /:E$

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

kistengely, nagytengely, ellipszis ($T = ab\pi$)

$\Omega_0(E)$: az E-nél kisebb energiájú állapotok száma, arányos az ellipszis területével, arányossági tényező a fáziscella területe.

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h}\pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{E}{\hbar\omega} = \frac{1}{h}\int_{H\le E} dx\,dp$$



Mikor tud számolni: messziről nézünk rá, nagy energiaintervallumot nézünk. Ez a klasszikus határeset.

Termodin. Lat. eset: $N \to \infty$

Ha ilyenkor egy mennyiség a m. méretekkel nő: extenzív

nem nő: intenzív

$$\ln g \to N \phi\left(\frac{M}{N}\right) \qquad N \to \infty$$

$\downarrow$

∞ nő a m. méretekkel együtt! $\Rightarrow$ extenzív az $\underline{\ln g}$

Jellemzője még: homogén elsőfokú fv., mert

$$\ln g(N,M) = N \phi\left(\frac{M}{N}\right) \qquad \cancel{\text{ill. } \ln g(N,N^+) = N\phi}$$

$$\ln g(\lambda N, \lambda M) = \lambda N \phi\left(\frac{\lambda M}{\lambda N}\right) = \lambda N \phi\left(\frac{M}{N}\right)$$

Ez is extenzív jellemző.

Mj: entrópia is ilyen extenzív tulajdonságú. $\{ M \cdot \varepsilon = E$

Def: $S(E,N) = k_B \ln g(N,E)$ statisztikus entrópia

Def: $\dfrac{1}{T} = \dfrac{\partial S(E,N)}{\partial E}$ statisztikus hőmérséklet

$$\frac{1}{T} = k_B \phi'\left(\frac{E}{N}\right)$$

(5) Makroszkopikus zárt rendszer egyensúlyi állapota (mikrokanonikus sokaság)

- Makro- és mikroállapotok, az egyenlő valószínűség elve:

pl. termodin.-ban mit a függvényeket használjuk. Makroszkopikus test sok mikrorészecskéből áll. Ha mindnek megadjuk a helyét és sebességét adott időpontban, akkor ez az áll. mikroállapot. Egy makroáll.-hoz nagyon sok mikroállapot tartozik, ezek együtt valósítják meg a makroáll.-ot.

Olyan mikroáll. tartozik egy makroáll.-hoz, makroáll. E, V, N jellemzi (egyensúlyi, zárt rsz)

Ehhez tartozik $g(N,E)$ db mikroállapot.

(Kvantummech. E-hez tartozó elfajult állapotok száma = multiplicitás.)

Statisztikus fizika posztulátuma:

Egyensúlyi állapotban minden, az adott makroállapotot megvalósító mikroállapot azonos valószínűségű.

(És: megfelelő hosszú idő alatt a makroszkopikus rsz. felveszi valamennyi mikroállapotát azonos gyakorisággal.)

és ebből az következik, h. a mérésből T idő alatt számolt átlag megegyezik a mikroállapotokból számolt átlaggal. Erre épül a statisztikus fizika!

- Statisztikus entrópia és hőmérséklet definíciója: termodin. hat. e.:

$$S(E,N) = k_B \ln g(N,E) = k_B \,\Phi\left(\frac{E}{N}\right) \qquad (N \cdot \varepsilon = E$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E,N)}{\partial E} = k_B \,\Phi'\left(\frac{E}{N}\right)$$

- Makroszkopikus alrendszer energiájának eloszlása, a részrendszer energiájának legvalószínűbb értéke és szórása.

N_1	N_2
E_1	E_2

zárt: $N_1 + N_2 = N = \text{áll.}$

$E_1 + E_2 = E = \text{áll.}$

- Valség, h. E_1 energia a baloldalon:

$$P(E_1) = \frac{g_1(E_1,N_1)\, g_2(E_2,N_2)}{g(E,N)}$$

független a rendszerek (makroszkopikus rsz esetén jó)

*köv.

Legvalószínűbb állapot: $P(E_1) = \max$

$$\ln P(E_1) = \ln g_1(E_1,N_1) + \ln g_2(E_2,N_2) - \ln g(E,N)$$

adott, nem függ E_1-től

- Stabilitás, a max. elégséges feltétele: $= \max$

Termodin. határeset:

$N \to \infty$

$\frac{E}{N} =$ áll.

$\frac{N_1}{N}$ - áll.

$$S_1(E_1,N_1) + S_2(E_2,N_2) = \max \qquad / \text{deriv } \frac{\partial}{\partial E_1}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = 0$$

$$E_1 + E_2 = E$$

$$E_2 = E - E_1 \quad / \frac{\partial}{\partial E_1}$$

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1 \longrightarrow \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\underbrace{\frac{\partial E_2}{\partial E_1}}_{-1} = -\frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0$$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

Ez a legvalószínűbb érték, mikor a hőmérsékletek megegyeznek! E_1^*

Ez kell még: $\left[\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}\right]_{\text{max helyen } *} < 0$

mindkét rész-re külön-külön is igaz, h. negatív a 2. derivált

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right|_* < 0$$

$$\frac{\partial \frac{1}{T}(E)}{\partial E} < 0$$

$$-\frac{1}{T^2(E)}\frac{\partial T(E)}{\partial E} < 0 \implies \frac{\partial T(E)}{\partial E} > 0$$

Hőmérséklet az energia monoton nővő függvénye.

* $P(E_1)$ alakját keressük:

$$\ln P(E_1) = \frac{1}{k_B}\left(S_1(E_1,N_1) + S_2(E_2,N_2)\right) + \text{konst.}$$

Sorfejtés E_1^* körül: $\quad (E_2^* = E - E_1^*)$

$$\ln P(E_1) = \frac{1}{k_B}\left(S_1(E_1^*) + \left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_* (E_1 - E_1^*) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}\right|_* (E_1-E_1^*)^2 + \right.$$

$$\left. + S_2(E_2^*) + \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_* \underbrace{(E_2 - E_2^*)}_{E_1^* - E_1} + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}\right|_* (E_2 - E_2^*)^2 + \ldots \right) = + \text{konst}$$

$$= \frac{1}{k_B}\left(\underset{\text{konst}}{S_1(E_1^*)} + \underset{\text{konst}}{S_2(E_2^*)} + \frac{1}{2}\underbrace{\left.\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} - \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}\right)\right|_*}_{-\frac{k_B}{\Delta^2}} (E_1 - E_1^*)^2 + \ldots \right) + \text{konst} =$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{1}{\Delta^2}(E_1 - E_1^*)^2 + \text{konst.}$$

$$P(E_1) = C e^{-\frac{(E_1-E_1^*)^2}{2\Delta^2}}$$

Gauss elo. $\quad m = E_1^* = \overline{E_1} \sim N$?

$\sigma^2 = \Delta^2$

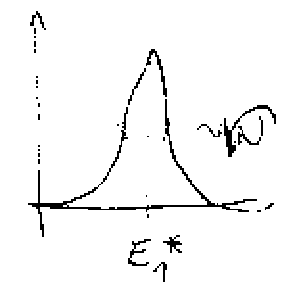
$$-\frac{k_B}{\Delta^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} - \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}$$

$$S = k_B \ln g = k_B N \phi\left(\frac{E}{N}\right)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = k_B \phi''\left(\frac{E}{N}\right)\frac{1}{N} \implies \Delta^2 \sim N$$

Relatív ingadozás: $\quad \frac{\overline{\Delta E^2}}{\overline{E}^2} \sim \frac{1}{N} \xrightarrow[N \to \infty]{} 0$

A sorfejtés következő tagja elég kicsi $N \to \infty$-re, ezért ez jó.



Neve:
mikrokanonikus sokaság

- Biadris atomok rendszerének entrópiája, hőmérséklete és hőkapacitása, negatív hőmérséklet:

$$S = k_B \ln g(N, E) = k_B N \phi\left(\frac{M}{N}\right) = k_B N \phi\left(\frac{E}{\varepsilon N}\right)$$ ält.

kanonikus halmazt

$$\phi(x) = -\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2}$$

$$S = N k_B \left(-\frac{1 + \frac{E}{\varepsilon N}}{2} \ln \frac{1 + \frac{E}{\varepsilon N}}{2} - \frac{1 - \frac{E}{\varepsilon N}}{2} \ln \frac{1 - \frac{E}{\varepsilon N}}{2} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \cancel{N} k_B \frac{1}{2\cancel{N}\varepsilon} \left(-\ln \frac{1+\frac{E}{N\varepsilon}}{2} + \ln \frac{1-\frac{E}{N\varepsilon}}{2} + \right) =$$

$$= \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{1-\frac{E}{N\varepsilon}}{1+\frac{E}{N\varepsilon}}$$ invertálgjuk: $E(T)$

$$E(T) = -N\varepsilon \frac{e^{\frac{2\varepsilon}{k_B T}} - 1}{e^{\frac{2\varepsilon}{k_B T}} + 1} = -N\varepsilon \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}} =$$

$$= -N\varepsilon \frac{\mathrm{sh}}{\mathrm{ch}} = -N\varepsilon \,\mathrm{th}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Atomok hányad része van gerjesztett áll.-ban:

$$\frac{N^+}{N} = \frac{\frac{N+M}{2}}{N} = \frac{1+\frac{M}{N}}{2} = \frac{1+\frac{E(T)}{N\varepsilon}}{2} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}$$ csak T-től függ.

$$\frac{N^-}{N} = \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}, \qquad \frac{N^+}{N^-} = e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}$$

ε: gerjesztési energia

$\varepsilon \gg k_B T$ sok N^-

$\varepsilon \ll k_B T$ ~~[illegible]~~ közel egyenlőek

$T < 0$ több N^+, mint N^-

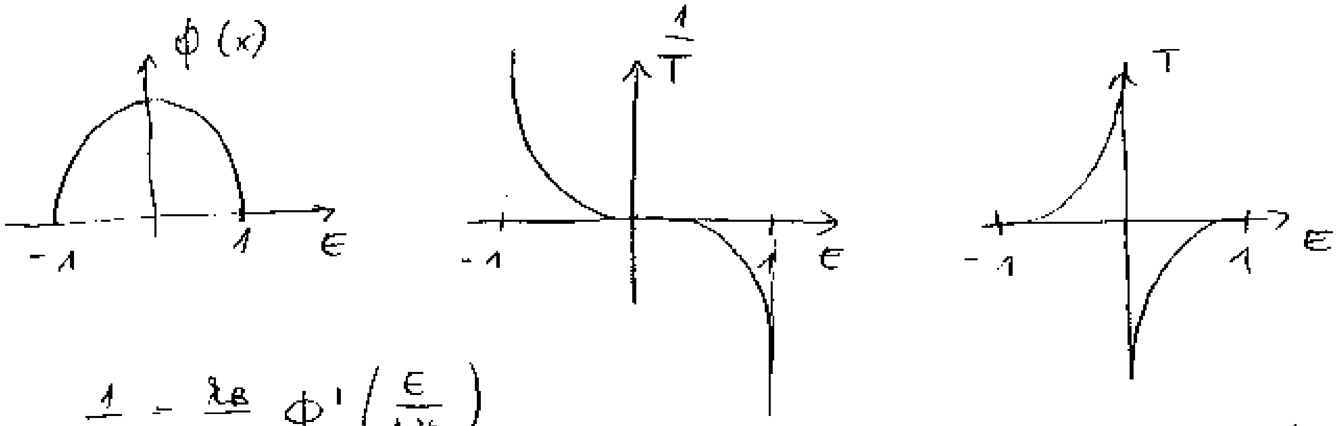
Lehetséges itt!

Meg is maradhat ez az állapot!

(zárt rr.)

Pl. mágneses tér gyors megfordításával lézerek anyagánál (vagy pumpálással).

Hőmérséklet :



$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon}\,\Phi'\left(\frac{E}{N\varepsilon}\right)$$

monoton növő fv.-e a belső en.-nak! ⊕ és ⊖ tartományban is lehet egyensúlyi állapot.

hőkapacitás > 0 ?

Megjegyzés: általánosítás — feltételek is változhatnak
E = áll
V = áll
zárt

Ebben a m-ben olyan termodinamikai folyamatok mennek végbe, melyek a belső, nyomás és kémiai pot. kiegyenlítődéséhez vezetnek:

$T_1 = T_2 \quad p_1 = p_2 \quad \mu_1 = \mu_2$ egyensúlyban

$$E(S, V, N): \quad dE = TdS - pdV + \mu dN$$

Mint termodinamikában, ha def.

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$$

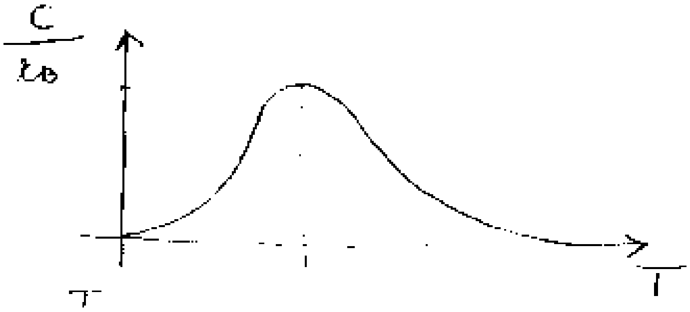
Hőkapacitás! ↦ bináris atomra.
6. tétel

energia várható értékének hőmérséklettel való követhetése jó.

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\,\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2}{ch^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \qquad \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

Ez mérhető.

Alakja:



$c \xrightarrow{T} 0$
$\downarrow$
0

termodin III.

Maximum:

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} \approx O(1)$$

$$\varepsilon \approx k_B T$$

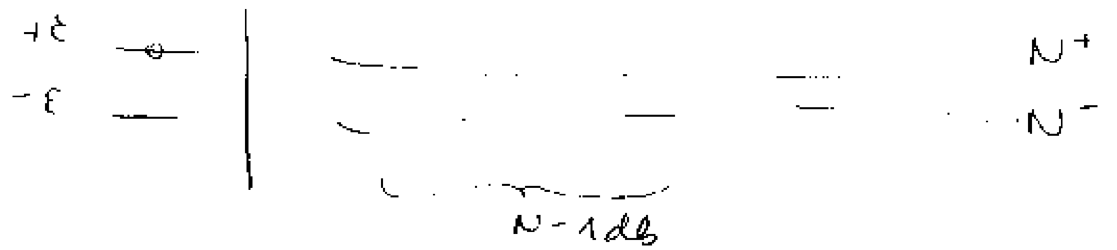
Magyarázata: a környezet akkor tudja jól gerjeszteni a rendszert, ha $\varepsilon \approx k_B T$.

⇒ hőkapacitásból lehet következtetni a rendszer gerjesztéseinek spektrumára (energiaspektrum).

6. Fizikai rendszer adott hőmérsékletű környezetben (kanonikus sokaság)

– Környezettel energiát cserélő rendszer energiájának eloszlása:

N db bináris atom, első eloszlásfüggvénye:

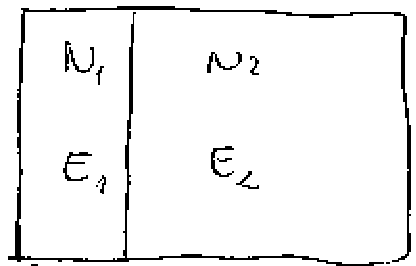


p^+: első atom $+\varepsilon$ energiájú áll-ban van. Minden áll. azonos valószínű.

$$p^+ = \frac{\binom{N-1}{N_+-1}}{\binom{N}{N_+}} = \frac{N^+}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

$$p^- = 1 - p^+ = \frac{e^{+\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

állapot valség $\sim e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}$



zárt

kicsi ↓ fix, léjes

nagy → termodi. határesetben a megfelelő növelni

$N_2 \to \infty$

$\frac{E_2}{N_2} = \text{áll.}$

$E_2 \approx E$

$$P(E_1) = \frac{g_1(E_1, N_1)\, g_2(E_2, N_2)}{g(E, N)}$$

$$g_2(E_2, N_2) = e^{\ln g_2(E_2, N_2)} = e^{\frac{1}{k_B} S_2(E_2, N_2)} =$$ sorfejtés E körül E_2 szerint

$$= e^{\frac{1}{k_B}\left(S_2(E, N_1) + \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big|_E (-E_1) + \dots\right)} =$$

$$= \underbrace{e^{\frac{1}{k_B} S_2(E, N_2)}}_{\text{konst}} \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T_2}}$$

mert: $\left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_E = \frac{1}{T_2(E)}$

$$P(E_1) = g_1(E_1, N_1)\, e^{-\frac{E_1}{k_B T_2}} \cdot \text{konst}$$
(normálásból)

↓

csak függ: saját adatai + T_2 ... Beletettük T_2 hőm-it helyre.

Ha $g_1 = 1$ (1 állapota lehetséges):

$P(E_1) = C e^{-\frac{E_1}{k_B T_2}}$

⋮

$P(E_n) = C e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$ neve: kanonikus eloszlás, sokaság

Állapotok felett: g_1-gyel normál... ha BSS van.

?

– Állapotösszeg, az energia várható értéke, szórása; hőkapacitás.
↳ ld. 6.
+ hél. cége

C konstans normálásból: $C = \frac{1}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}$

$c = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$

Be: $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$ állapotösszeg

Várható érték: $\bar{E} = \sum p(E_n) \cdot E_n = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \; , \; \frac{\partial}{\partial \beta}\left(e^{-\beta E_n}\right) = -E_n e^{-\beta E_n}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

Levezetés: $E = \sum p(E_n) E_n = \frac{\sum E_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} = \frac{\sum E_n e^{-\beta E_n}}{\sum e^{-\beta E_n}} =$

$$= -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum e^{-\beta E_n}}{\sum e^{-\beta E_n}} = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} Z}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

– Klasszikus mechanikai energiaeloszlása és állapotösszege:

– ld. még ⓗ. tétel is

f szabadsági fok: $q = (q_1 \dots q_f)$ $\Longrightarrow$ $2f$ dimenziós

$p = (p_1 \dots p_f)$ fázistér,

$\mathcal{H}(p,q)$ $2f-1$ dim.-s trajektória

$\mathcal{H} = E = \text{áll}$, ennél kisebb energiájú állapotok száma:

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^f} \int\limits_{\mathcal{H}<E} dq_1 \dots dq_f \, dp_1 \dots dp_f$$

Állapotösszeg: Σ helyett $\int$ $\left(\beta = \frac{1}{kT}\right)$

$$Z = \frac{1}{h^f} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} \, dp \, dq$$

Mj: Átlagértéket ha ezzel számolunk, kiesik az $\frac{1}{h^f}$!

$$\overline{A(p,q)} = \frac{\frac{1}{h^f} \Sigma A(p,q) \, e^{-\beta \mathcal{H}}}{\frac{1}{h^f} \Sigma \, e^{-\beta \mathcal{H}}}$$

Elsőre ezt nem vették... :)

(állapot valószíge $\sim e^{-\beta E_n}$)

7. A kanonikus sokaság egyszerű alkalmazásai

Ideális atom, klasszikus lin. osc., lin. kvantum-oszcillátor, klasszikus mágn. mom. mágn. térben, $\frac{1}{2}$ spinű mágn. mom. mágn. térben. Ekvipartíció tétele. Klasszikus egyatomos id. gáz: Maxwell-féle seb. elo, energia várható értéke, hőkapacitás. Belső szabadsági fokok: spin, molekulák rezgése és forgása, szabadsági fokok ~~...~~ befagyása. Kolloid részecskék magasság szerinti eloszlása.

- Klasszikus lin. osc. T hőm-en: $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$

$$Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \; e^{-\beta \frac{p^2}{2m} - \beta \frac{1}{2} m\omega^2 x^2} =$$

$$= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{1}{2} m\omega^2 x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp =$$

$$= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{1}{\beta \hbar \omega} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T$$

$$c = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B$$

Sok lin. osc. együtt: szilárd rezgő test. N_A atom esetén $3N_A$ db

Ekkor: $c = 3N_A k_B = 3R$ szobahőm-en egyező, akkor hőm-ben az atomok.

$\hookrightarrow$ Dulong-Petit-szabály (megfigyelésből)

p, x ftlen valváltozók: Gauss-elo, $\bar{x} = 0$, $\bar{p} = 0$

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^{2 \,=0} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{\beta m\omega^2 x^2}{2}}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\ldots}} = \frac{1}{m\omega^2 \beta} = \frac{k_B T}{m\omega^2}$$

Teljes energia: fele a pot. energia: $\frac{1}{2} m\omega^2 \overline{x^2} = \frac{k_B T}{2}$

$\Rightarrow$ ekvipartíció tétele! $\overline{p^2}$-re is igaz.

- Lineáris kvantumoszcillátor: $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$

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

$$= \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} =$$

$q = e^{-\beta\hbar\omega}$

geom. sor összege: $S_\infty = \frac{1}{1-q}$

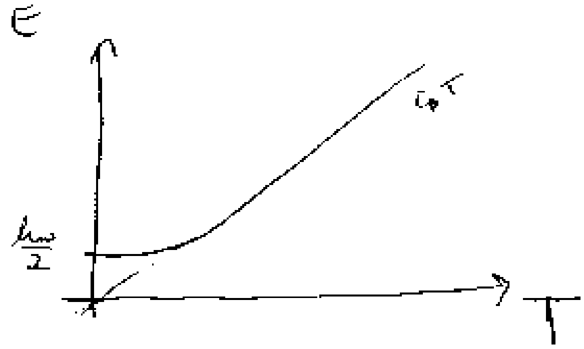
$$= \frac{1}{e^{\beta\hbar\frac{\omega}{2}} - e^{-\beta\hbar\frac{\omega}{2}}} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\left(\beta\hbar\frac{\omega}{2}\right)}$$

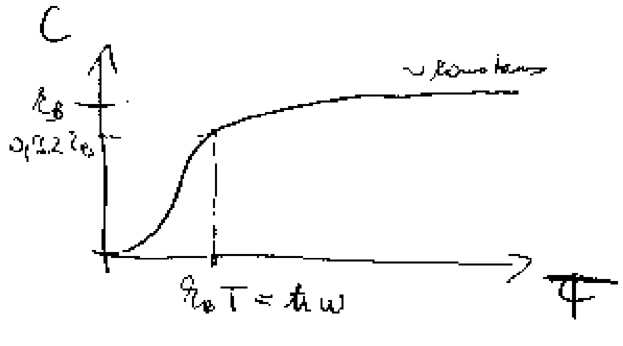
$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2}}_{\text{alapállapoti energia}} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}_{\bar{n}\hbar\omega}$$

betöltési szám átlaga

átlagban hányadik nívó van gerjesztve

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^2}$$





$$C = k_B \frac{e}{(e-1)^2} = 0{,}92\,k_B$$

Megj.: Ha a hőm. $\frac{\hbar\omega}{2}$ alatt csökken, egyáltalán nem tudja gerjeszteni, ez a befagyás.

Alacsony T-n csak kis ω tudja gerjeszteni.

Ad adott összeget energiát az oszcillátorok

c függ a ω-tól.

- Ekvipartíció tétele:

- f. nab. fokú klass. m.
Ha x egy olyan koord. v. imp., mely négyzetes és additíven függ a többitől, akkor $\frac{k_B T}{2}$ energia jut rá.

$$\mathcal{H} = \alpha x^2 + \mathcal{H}'_{töb.}$$

$$\overline{\alpha x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-\beta\alpha x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\alpha x^2} dx} = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \int e^{-\beta\alpha x^2} dx}{\int e^{-\beta\alpha x^2} dx} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \int e^{-\beta\alpha x^2} dx =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}} = \frac{\partial}{\partial\beta} \frac{1}{2} \ln \frac{\beta\alpha}{\pi} = \frac{k_B T}{2}$$

Pl.: $\overline{\frac{p^2}{2m}} + \overline{\frac{1}{2} m x^2 \omega^2} = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2}$

Pl.: T hőm. közeg-ben atom kinetikus en-jának várható értéke: $\frac{3}{2} k_B T$ kijön.

$$\overline{\frac{p^2}{2m}} = \overline{\frac{p_x^2}{2m}} + \overline{\frac{p_y^2}{2m}} + \overline{\frac{p_z^2}{2m}} = \frac{3}{2} k_B T$$

mert Maxwell-féle seb-elo.

- Egyatomos id. gáz (klasszikus):

$$E = N \frac{3}{2} k_B T$$

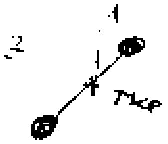
$$C_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} R \qquad V = \text{áll.}$$

$$H = E + pV = \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

$$C_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p = \frac{5}{2} R = C_V + R \qquad p = \text{áll.}$$

Kvantumosan: befagyásnak kéne lennie, de nincs, hát vannak véges energiaminta-hiwolygot. De: a kvázi-szóll megkülönböztethe- tetlenek (nem: indepuntált párok).

- Kétatomos molekula: merev súlyzó



$$C_V = \frac{5}{2} N k_B = \frac{5}{2} R$$

$$C_p = \frac{7}{2} R$$

$$E = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}\,\Theta\left(\omega_1^2+\omega_2^2\right)$$

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{m} + \frac{1}{2}\Theta\,\overline{\left(\omega_1^2+\omega_2^2\right)} =$$

$$= \frac{3}{2} k_B T + 2\cdot\frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} k_B T$$

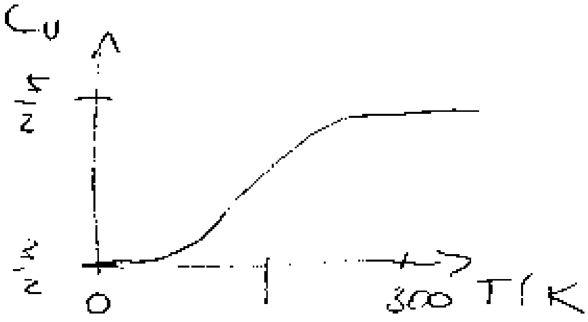
$$\bar{E} = \frac{5}{2} N k_B T$$

rezgő „súlyzó": $E = \dfrac{p^2}{2m} + \dfrac{1}{2}\Theta\left(\omega_1^2+\omega_2^2\right)$ + rezgési energia $\Updownarrow$ $k_B T$

$$C_V = \frac{7}{2} R$$

- Befagyás: a forgó és rezgő szab. fokok kvantáltak.
Ha a legkisebb eltérés (alapáll.) alá csökken a $k_B T$,
a sz. fok befagy $\longrightarrow$ C_V lecsökken $k_B T = R$-rel.

Pl. Hidrogénnél kísérlet: befagyott a forgási szab. fok.
Rezgésnél is megtörténhet, ld. kvantumoszcillátor.



Forgásnál a befagyás feltétele: $k_B T \ll \dfrac{\hbar^2}{\Theta}$?

Mert:

$$\underline{L} = \underline{\Theta}\,\underline{\omega}$$

$$\frac{1}{2}\Theta\left(\omega_1^2+\omega_2^2\right) = \frac{1}{2}\frac{L^2}{\Theta} = \frac{1}{2}\frac{\hbar^2 l(l+1)}{\Theta}$$

$\underline{L}$ kvantált: $L_z = \hbar m$ $\qquad -l \le m \le l$

$$\underline{L}^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

legalacsonyabb állapot: $l = 0$ $\quad \frac{\hbar^2}{\Theta}$?

– $\frac{1}{2}$ spinű mágn. mom. mágn. térben: (bináris atomok alkalmazása)

– $\underline{B}$ tér, $\underline{M}$ mágn. mom-a van minden atomnak a vizsgált szilárd testben: $\underline{M} = \mu\,\underline{S}$

$\underline{S}$: sajátimp. mom = spin

Ezek energiája: $E = -\underline{M}\,\underline{B}$

$S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$ lehet

Ha $\underline{B}$ párhuzamos a z-tengellyel:

$$E = -\mu S_z B = \begin{cases} -\mu\frac{\hbar}{2}B & \uparrow^{M}\ \uparrow^{B} \\ +\mu\frac{\hbar}{2}B & \downarrow_{M}\ \uparrow^{B} \end{cases}$$

Feltételezzük, h. nincs kölcs. hatás a mágn. mom-ok között

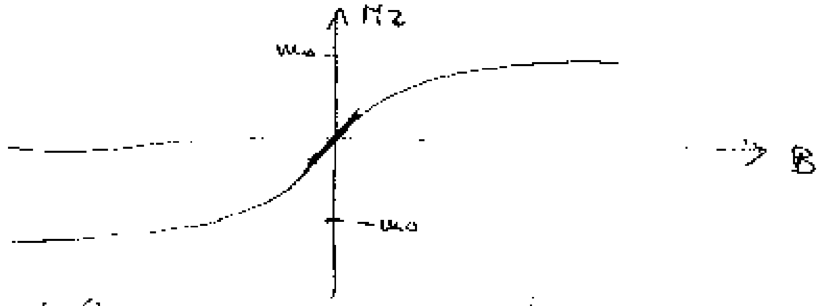
→ bináris atomok modellje jó.

– $$\bar{E} = -N\varepsilon\,\mathrm{th}\frac{\varepsilon}{k_BT} = -N\underbrace{\mu\frac{\hbar}{2}}_{m_0}B\,\mathrm{th}\frac{\mu\frac{\hbar}{2}B}{k_BT} =$$

$$= -N m_0 B\,\mathrm{th}\frac{m_0 B}{k_B T}$$

És mivel: $E = \underline{M}\,\underline{B}$

$$\bar{E} = -\bar{M}_z B N \Rightarrow \bar{M}_z = m_0\,\mathrm{th}\frac{m_0 B}{k_B T}$$



$|B|$ kicsi:

$\frac{m_0 B}{k_B T} \ll 1$

$\mathrm{th}\,x \approx x$

$\bar{M}_z \approx \frac{m_0^2 B}{k_B T}$

$|B|$ nagy:

$\frac{m_0 B}{k_B T} \gg 1$

$\bar{M}_z \approx m_0$ telítés, az összes mágn. mom. párhuzamos $\underline{B}$-vel

Def: mágn. szuszceptibilitás

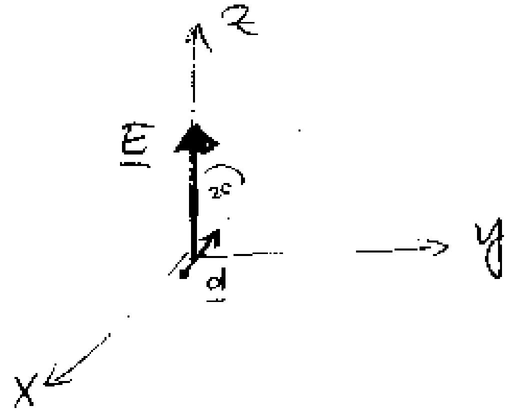
$\chi_m = \frac{m_0^2}{k_B T}$ Egész anyagra: $\bar{\chi} = N\chi_m$

Így kapcs. $\bar{M}_z$ és $|B|$ között

Erre példa: paramágneses NE
– nincs kölcs. hat. a mágn. mom-ok között
– $\frac{1}{2}$ spin van

Ld: Curie-tv. paramágn. anyagok esetén χ tart 0-hoz $\frac{1}{T}$ szerint.

– Klasszikus mágn. mom. mágn. térben:
$\longleftrightarrow$ elektromos dipólmom. elektr. térben



$U = -\underline{d}\,\underline{E} = -d\cos\vartheta\, E$

Egy állapot valség: $\sim e^{-\beta U} = e^{\beta d \cos\vartheta E}$

$$Z = \int_{\text{gömb}} d\Omega\, e^{-\beta U} \qquad d\Omega = d\vartheta \sin\vartheta\, d\varphi \qquad \vartheta:\ 0 - \pi \qquad \varphi:\ 0 - 2\pi$$

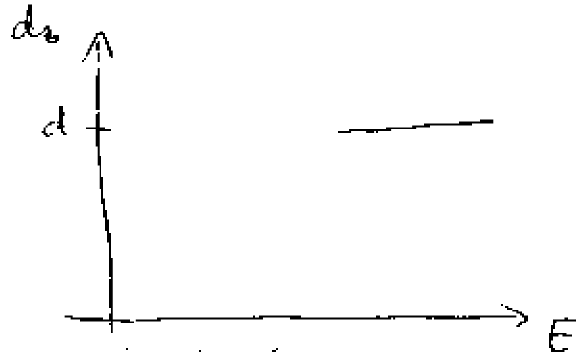
$$Z = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\vartheta)\, e^{+\beta\cos\vartheta\, dE} =$$

$$= 2\pi \left[\frac{e^{\beta d\cos\vartheta E}}{\beta d E}\right]_{-1}^{1} = \frac{2\pi}{\beta E d}\left(e^{\beta d E} - e^{-\beta d E}\right) =$$

$$= 4\pi \cdot \frac{\operatorname{sh} \beta E d}{\beta E d}$$

$$\bar U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -Ed\left(\operatorname{cth}(\beta E d) - \frac{1}{\beta E d}\right)$$

és: $\bar U = -\bar d_z \underset{\text{adott}}{E} \longrightarrow \bar d_z = d\left(\operatorname{cth}(\beta E d) - \frac{1}{\beta E d}\right)$



$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$; $x \ll 1$

$\bar d_z = \underset{\text{kiesik}}{\frac{d}{\beta E d}} + d^2 \beta E = \frac{d^2}{k_B T} E$

van dielektromos szuszceptibilitás

telítődés: beáll a dipólmom. a tér irányába, $\operatorname{cth} x \approx 1$

- Kolloid részecskék magasság szerinti eloszlása:

nehézségi erőtér: $\mathcal{H}(p, z) = \frac{p^2}{2m} + mgz$

$$P(p, d^3p, z, dz) = C\, e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + mgz\right)} d^3p\, dz$$

$\Downarrow$

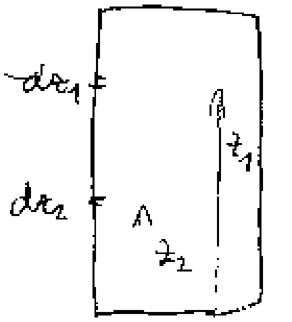
szorzatra bontható

→ ftlen az imp. és a magasság

$$P(z, dz) \sim e^{-\beta mgz}$$

Edény: sok részecske benne

$$P(z, dz) = \frac{N(z, dz)}{N(z)}$$



$$\frac{P(z_1, dz_1)}{P(z_2, dz_2)} = \frac{N(z_1, dz_1)}{N(z_2, dz_2)} = e^{-\frac{mg(z_1 - z_2)}{k_B T}}$$

Mérés: Perrin 1908 gumiguttit (fagyanta) + folyadék

Koncentrációfelezés: 10^{-3} cm távolságon.

Cél: Boltzmann-áll.

8. A kanonikus sokaság alkalmazása makroszkopikus rendszerekre

- Energia eloszlásának vizsgálata termodin. határesetben, energia relatív szórása, legvalószínűbb értéke:

$$P(E_n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \qquad \frac{1}{k_B T} = \beta \qquad T \text{ hőm. környezet}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}Z \qquad Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} + \frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\frac{\partial Z}{\partial\beta} =$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\sum e^{-\beta E_n} + \frac{1}{Z^2}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum e^{-\beta E_n}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum e^{-\beta E_n} =$$

$$= -\overline{E_n^2} + \bar{E}^2 = -\overline{\Delta E^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\bar{E} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\underbrace{\frac{\partial T}{\partial\beta}}_{= k_B T^2} = -k_B T^2 C = -\overline{\Delta E^2}$$

$$\overline{\Delta E^2} = k_B T^2 C = k_B T^2 N k_B \sim N$$

$$\bar{E} = N k_B T \sim N$$

Energia relatív szórása:

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\bar{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N \to \infty]{} 0 \qquad \text{termodin. határeset}$$

Pl. $N \sim 10^{23} \sim \infty$

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-12}$$ Nem látjuk a fluktuációt.

Legvalószínűbb energia: E^*

Egy állapot valószínűsége: $P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$

Kanonikus rsz: lehetnek degenerált állapotok $\longrightarrow$

$$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} g(E,N) \quad = \max \quad \longrightarrow E^*$$

$$\ln P(E) = C - \beta E + \ln g(E,N) = \max \quad \Big/ \frac{d}{dE}$$

$$-\underset{\frac{1}{k_B T}}{\underset{\parallel}{\beta}} + \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E,N) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial E} \underbrace{k_B \ln g(E,N)}_{\text{entrópia}} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial}{\partial E} S(E,N) = \frac{1}{T}$$

$\Longrightarrow$ legvalószínűbb érték: rögzített hőmérsékletre

Fluktuációk kicsik: ezt is megjegyzik, egyenértékűen:

$$\bar{E} = E^*$$

Állapotösszeg:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_E g(E,N) e^{-\beta E} = \sum_E P(E) \cdot Z =$$

$$= e^{-\beta E^*} g(E,N) \cdot \sqrt{N}$$

$$\ln Z = -\beta E^* + \frac{1}{k_B} S(E^*, N) + O(\ln N) =$$

$$= -\beta \bar{E} + \frac{1}{k_B} S(\bar{E}, N)$$

– A szabadenergia és az állapotösszeg kapcsolata, a nyomás és a kémiai potenciál értelmezése, a fundamentális összefüggés:

$$\ln Z = -\beta \bar{E} + \frac{1}{k_B} S(\bar{E}, N)$$

Def: F szabadenergia

$$F = E - T \cdot S(\bar{E}, N) = -k_B T \ln Z$$

Mitől függ: $F(T,V,N) = \bar{E}(T,V,N) - T\, S(\bar{E}(T,V,N), V, N)$

Deriváltjai:

$$\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = -S(\bar{E}, V, N)$$

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

$$\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = \mu$$

Módszer: T létező m.

$Z \to F \to dF$

KANONIKUS SOKASÁG

csak valószínűségi rendszerekre

$\Rightarrow$ Fundamentális összefüggés:

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$$

Megj.: miért itt def. entrópia $S = k_B \ln g(\bar{E}, V, N)$

Deriváltjai:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial \bar{E}}\right|_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$T \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = p$$

$$-T \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{\bar{E},V} = \mu$$

Módszer: zárt m.

$g \to S \to dS$

MIKROKANONIKUS SOKASÁG

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

- A klasszikus id. gáz állapotösszege, azonos részecskék megkülön-böztethetetlenségének figyelembevétele:

1 részecske állapotai lehetnek: $\underset{\text{alap}}{\epsilon_0}, \underbrace{\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_l}_{\text{gerj.}}$

Állapotösszeg: $\zeta = \sum_l e^{-\beta \epsilon_l}$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \underset{\text{belső struktúra}}{\dots} \longrightarrow \zeta = \frac{1}{h^3}\int d^3r\, d^3p\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} =$$

$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$

$$= \frac{V}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_x\, e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}}\right)^3 = \frac{V}{h^3}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}}^{\,3} =$$

$$= V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Megj.: nem kellett hozzá az energiaszintek

N részecske: id. gáz, függetlenek $\rightarrow Z = \zeta \cdot \zeta \cdots \zeta = \zeta^N$

Szabadenergia: $F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \zeta =$

$$= -N k_B T \ln\left(V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$$

Extenzív mennyiség: $N\phi\left(\frac{V}{N}\right)$ alakú. ⇒ ez nem az!

Gibbs-paradoxon.

Ha $Z = \frac{1}{N!}\zeta^N$ lenne, kijönne; megkülönböztethetetlenség végett $N!$ féle sorrend lehetséges (miatt).

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \zeta + k_B T \ln N! =$$

$$= -N k_B T \ln \zeta + k_B T N \ln N - k_B T N =$$

$$= -N k_B T \ln \frac{\zeta}{N} - k_B T N = -N k_B T\left(\ln\frac{\zeta}{N} + 1\right) =$$

$$= -N k_B T\left(\ln \frac{V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}{N} + 1\right) = N\phi\left(\frac{V}{N}\right)$$ Ez extenzív!

– ha id. gáz entrópiája, nyomása és kém. potenciálja:

N! nem változtatja: állapotegyenletet, mert $\frac{\partial}{\partial V}$ nem hat
energia várh. értékét, nyomást

N! változtatja: entrópia
kém. pot.

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta}\Big(N \ln \zeta - \underbrace{\ln N!}_{\text{konst.}}\Big) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = +\frac{\partial}{\partial V} N k_B T \left(\ln \left(\underbrace{\frac{V}{N}}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) + 1 \right) =$$
konst.

$$= N k_B T \frac{1}{V}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(N k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) + N k_B T \right) =$$

$$= N k_B \ln(\qquad) + N k_B T \frac{1}{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}} \frac{3}{2} \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{1}{2}} +$$

$$+ N k_B = \ldots$$?

$S = k_B \ln g(E,N,V)$ multiplicitás folytonos spektrumnál?

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \frac{\zeta}{N} - k_B T - N k_B T\left(-\frac{1}{N}\right) =$$

$$= -k_B T \ln \frac{\zeta}{N} = -k_B T \ln \underbrace{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\frac{\zeta}{N} = e^{-\frac{\mu}{k_B T}}}$$?

Klasszikus - kvantum határ: $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \approx R$
(megkülönböztethetőknek: $R \gg \Delta x$?)

Klasszikus határ: magas hőm. és/vagy kis sűrűség

Pl: termikus de Broglie-hullámhossz

$$\Delta x \Delta p > h$$

$$\Delta x > \frac{h}{\Delta p} \gg \frac{h}{p_T}$$ jellemző átlagos impl.

Def: $$\frac{p_T^2}{2m} \approx k_B T \longrightarrow p_T = \sqrt{2mk_BT}$$

$$\Delta x \gg \frac{h}{\sqrt{2mk_BT}} = \lambda_T$$ term. de B.-hull. hossz.

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = R \gg \Delta x \gg \frac{h}{\sqrt{2mk_BT}}$$

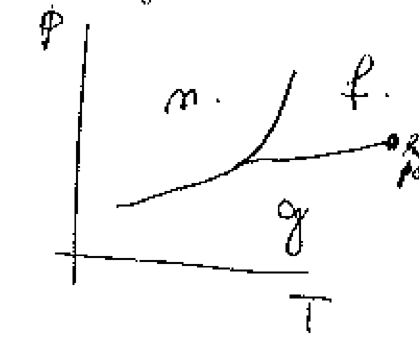
$$\frac{V}{N} \gg \frac{h^3}{(2mk_BT)^{\frac{3}{2}}}$$ Ekkor klasszikusnak kezelhető.

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \Longrightarrow$$ T magas, ρ alacsony (és/vagy)

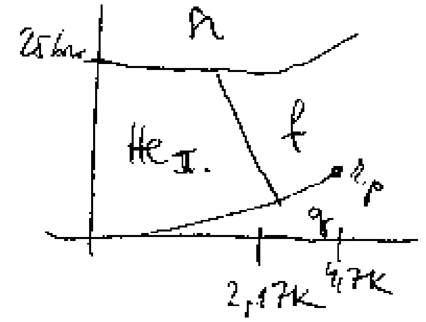
Alacsony hőm. v. nagy sűr.-en megsérthető a klass. leírás.
(id.-gáz kis T-n is id. gáz...)

Pl: Hélium

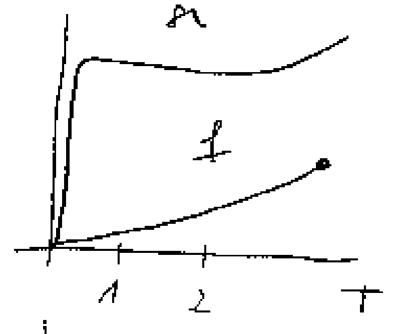
Sima gáz:

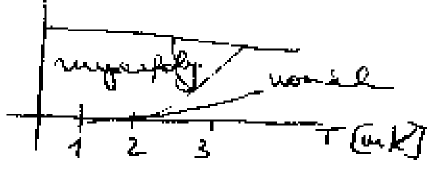


He^4:



He^3:

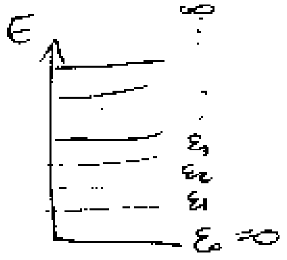




9. Ideális kvantumgázok

– Új mos részecskék megkülönböztethetetlensége, $\underbrace{\text{Fermi- és Bose-}}_{\text{kvantumstatisztika}}$statisztika:

1 részecske:



$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_\ell$

N részecske: N db 1részecske összege, nem lehet megkülönböztetni.

$\underset{\substack{\downarrow \\ \text{betöltési szám}}}{n_\ell}$ db ε_ℓ en-jű van $\rightarrow$ $N = \sum_\ell n_\ell$

$$E = \sum_\ell \varepsilon_\ell n_\ell$$

Végtelen ε áll van, a legtöbb esetben $n=0$.

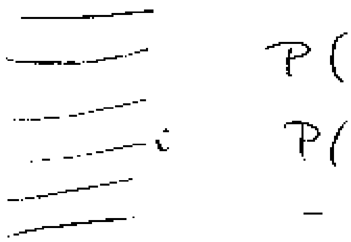
Fermion: egy áll.-ban csak 1 db lehet $\rightarrow$ $n_\ell = 0, 1$ lehet

Bozon: nincs megkötés $\rightarrow$ $n_\ell = 0, 1, 2, 3 \ldots$

Maxwell-Boltzmann-stat: megkülönböztethetőnek kezdjük, de korrigálunk $N!$-sal. (klasszikus statisztika)

– A kvantumgázok energia-sajátállapotainak jellemzése betöltési számokkal:

Fermionok:



$P(n_i = 1) = p_i(N)$ – valószínűség, hogy i-edik áll.-ban van részecske

$P(n_i = 0) = 1 - p_i(N)$ – nincs

$$\overline{n_i} = 1 \cdot p_i(N) + 0 \cdot (1 - p_i(N)) = p_i(N)$$

~~(kanonikus ... N ...)~~

$p_i(N) = \sum_{\ell \in A(N)} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell(N)}$ $\quad A(N)$ – {összes olyan állapot, ahol $n_i = 1$}

$p_i(N) = 1 - \sum_{\ell \in B(N)} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell(N)}$ $\quad B(N) = $ {összes, ahol $n_i = 0$}

$B(N)$ és $A(N+1)$ egyértelműen rendelhetők kölcsönösen egyértelműen, mert ha jobbról elvesszük azt az egyet bal oldalt kapjuk.

$$p_i(N) = 1 - \sum_{l \in A(N+1)} \frac{1}{Z_N} e^{-\beta(\varepsilon_l(N+1)-\varepsilon_i)} =$$

$$= 1 - \frac{Z_{N+1}}{Z_N} \underbrace{\left(\sum_{l \in A(N+1)} \frac{e^{-\beta \varepsilon_l(N+1)}}{Z_{N+1}} \right)}_{p_i(N+1)} \cdot e^{\beta \varepsilon_i}$$

$$F_N = -k_B T \ln Z_N$$

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{e^{-\frac{F_{N+1}}{k_B T}}}{e^{-\frac{F_N}{k_B T}}} = e^{-\frac{F_{N+1}-F_N}{k_B T}}$$

$$p_i(N) = 1 - p_i(N+1)\, e^{-\frac{F_{N+1}-F_N}{k_B T}}\, e^{\beta \varepsilon_i}$$

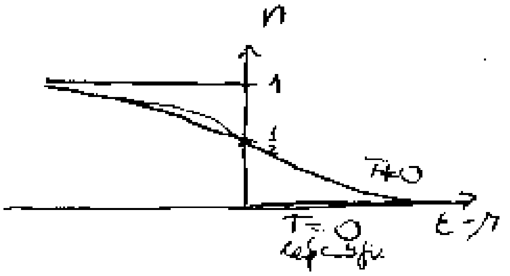
$N \to \infty$ td. h. e. $\quad p_i(N) \approx p_i(N+1)$

$$F_{N+1} - F_N \approx \frac{\partial F}{\partial N}(N+1-N) = \mu$$

$$p_i(N) = 1 - p_i(N+1)\, e^{-\beta(\mu-\varepsilon_i)}$$

$$p_i = 1 - p_i\, e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}$$

$$p_i = \boxed{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1} = \bar{n}_i}$$



$$N = \sum_l \bar{n}_l = \sum_l \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)}+1}$$

$$\bar{E} = \sum_l \varepsilon_l \bar{n}_l = \sum_l \varepsilon_l \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)}+1}$$

E, N, β, μ
$+$
2 egyenlet

Bozonok: $\quad \bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}-1}$

Maxwell–Boltzmann: $\quad \boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}}}$

$e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} \gg 1$

eltűnik a statisztikák különbsége.

- Betöltési számok vált. ért.-e klass. id. gázban, klasszikus leírás érvényességi határai:

Maxwell-Boltzmann stat.:

$$p(n_i) = P(n_i = 1) = \text{i-edik áll.-ban } n_i \text{ db részecske van} \quad \text{valség. h.}$$

$$p(n_i) = \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}\right)^{n_i} \cdot \left(1 - \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}\right)^{N-n_i} \binom{N}{n_i}$$

binom:

$$\overline{n_i} = N \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \qquad \left(\zeta = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)$$

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

$$\frac{N}{\zeta} \longrightarrow \quad F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \frac{1}{N!}\zeta^N =$$

$$= k_B T \ln N! - N k_B T \ln \zeta =$$

$$= N k_B T \ln N - N k_B T - N k_B T \ln \zeta =$$

$$= -k_B T N \left(\ln \frac{\zeta}{N} + 1\right)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \frac{\zeta}{N}$$

$$\Downarrow$$

$$\Leftarrow \quad \frac{\zeta}{N} = e^{-\beta\mu}$$

$$\overline{n_i} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

Klasszikus határeset:

$$e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \gg 1 \; ; \quad \varepsilon_0 = 0 : \quad e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} > e^{\beta(0-\mu)} = e^{-\beta\mu} \gg 1$$

Így: $e^{\beta\mu} = \frac{N}{\zeta}$ $\quad \zeta = V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$$

$$e^{\beta\mu} \ll 1$$

$$\mu \ll 0$$

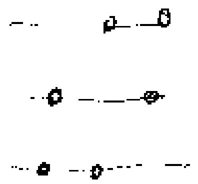
(És bozonoknál is $\mu < 0$ van.)

Ugyanaz a feltétel!

– Betöltési számok valsz. elo-e Fermi-gázban: lsd. fent.

<u>Mj</u>: Illusztráció 2 db részecske – 3 állapot

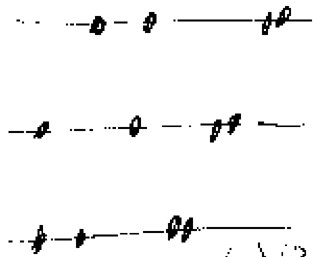
Fermion:



$\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}$

3 állapota van

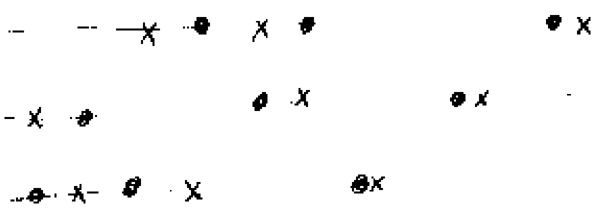
Bozon



$\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\2\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2\\0\\0\end{pmatrix}$

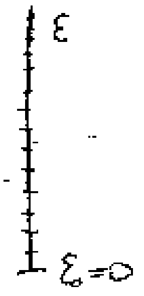
6 állapota van

Maxwell-Boltzmann: megkülönböztethető



9 állapota van

– Az egyrészecske-állapotsűrűség fogalma, bevezetése dobozba zárt részecske esetében:

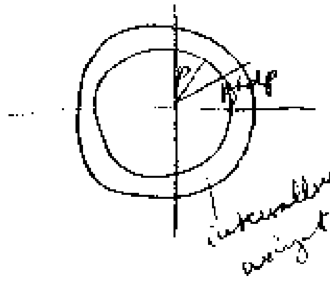


ΔE intervallumban $D(E)\Delta E$ számú egyrészecske-állapot van

≈ milyen sűrűn helyezkednek el az ε_n-ek a skálán

$$N=\int_0^\infty D(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

Egyszerűen szabadon mozgó részecskék:



intervallum, amiből p_i-t kitöltöd:

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

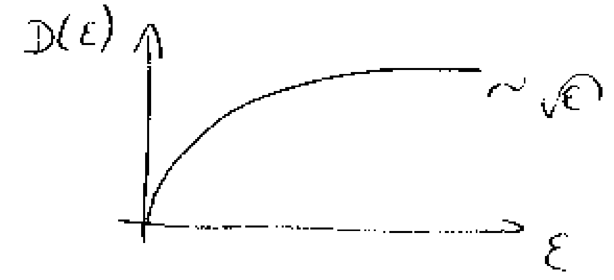
$d\varepsilon=\frac{p}{m}dp$

Hány rekeszke van a kijelölt tartományban:

- $(2s+1)\frac{V}{h^3}4\pi p^2\,dp = (2s+1)\frac{V}{h^3}4\pi\sqrt{2mE}\,m\,dE = D(E)\,dE$

állapotok száma

$$D(E) = (2s+1)\frac{V}{h^3}2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}$$

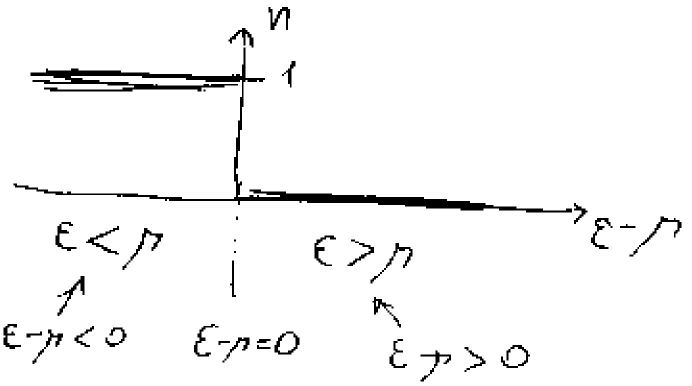


2D síkban mozgó fermionok: $D(E) = \text{konstans}$

↳ függ attól, h. milyen fizikai m-t vizsgálunk.

Egyenes mentén: $D(E) = 0$

- Teljesen degenerált Fermi-gáz: Fermi-energia és -impulzus, alapállapoti energia, nyomás:



$T \to 0$

$\beta \to \infty$

A rsz. alapállapotban van. Egyenként töltjük be a fermionokat, eggyel feljebb és feljebb, míg $E < \mu$.

μ fölött 0 db van betöltve.

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}$$

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}$$

Integrálás gondolatmenettel:

$$N = (2s+1)\frac{1}{h^3}\int dr^3\,dp^3\,\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}$$

spinre is összegzünk

1 fáziscella energiája:

$$\varepsilon_i = \frac{p^2}{2m}$$

$$E = \frac{V}{h^3}(2s+1)\int d^3p \frac{\frac{p^2}{2m}}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)}+1}$$

$T=0$: $\varepsilon_i < \mu$ esetén minden állapot be van töltve:

$\frac{p^2}{2m} < \mu = \varepsilon_F$ Fermi-energia

$p^2 < 2m\varepsilon_F$ $\rightarrow$ gömb az imp. térben, sugara: $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$
Belsejében minden állapot be van töltve.

Egy részecskére jutó energia ekkor: $\frac{E}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F$

Nyomás:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \qquad F = E - \cancel{TS}^{0}$$

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F = \frac{3}{5}\frac{1}{2m}\left(\frac{N}{V}\frac{3h^3}{4\pi(2s+1)}\right)^{\frac{3}{2}}$$

mert: $N = \frac{V}{h^3}(2s+1)\frac{4\pi}{3}p_F^3$ (kiintegráltuk $\frac{p^2}{2m}$-et)

$E(V) = \text{konst}\cdot V^{-\frac{2}{3}}$

$\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{2}{3}CV^{-\frac{5}{3}} = p$ Bernoulli: $pV =$

áll

$pV^{\frac{5}{3}} = \text{áll}$

adiabatikus áll.-egyenlet

igaz a Fermi-gázra

- Alacsony hőm-ű Fermi-gáz hőkapacitásának és paramágneses szuszceptibilitásának kvantitatív becslése:

$$T \ll T_F \qquad \left(k_B T_F = \varepsilon_F \right)$$

$$C \sim N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F}$$

$$C = N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \cdot \frac{\pi^2}{2}$$

Szuszceptibilitás: ha a spinek nem fllenek

$$\chi \sim \frac{N m_0^2}{\varepsilon_F}$$ nem függ T-től.

Pauli-féle paramágneses szuszceptibilitás

$$\chi = N \frac{m_0^2}{\varepsilon_F} \cdot \frac{3}{2}$$