

Tételkidolgozás

- 1. Shannon-féle információs entrópia, az entrópia-maximum elve
- 2. Entrópia-maximum a statisztikus fizikában, mikroállapotok, makroállapotok, statisztikus átlagolás
- 3. A mikrokanonikus és a kanonikus sokaság, termodinamikai entrópia és hőmérséklet. Extenzív és intenzív mennyiségek
- 4. Fluktuációk, sokaságok ekvivalenciája a termodinamikai limeszben
- 5. Nagykanonikus sokaság
- 6. A termodinamika főtételei
- 7. Termodinamikai állapotjellemzés, fundamentális függvények, Legendre transzformáció
- 8. Magas hőmérsékletű ideális gáz tárgyalása a kanonikus és mikrokanonikus sokaság alapján
- 9. Klasszikus rendszerek statisztikus fizikája, ideális gáz: kinetikus gázelmélet
- 10. Ideális Bose és Fermi gáz
- 11. Elfajult Fermi gáz (állapotegyenlet, példák elfajult Fermi gázra)
- 12. Bose-Einstein kondenzáció
- 13. Kvantum-gázok magas hőmérsékleten (klasszikus határeset)
- 14. Hőmérsékleti sugárzás

1. Shannon-féle információs entrópia, az entrópia-maximum elve

Valószínűségi leírás

Sok szabadsági fok van, a rendszerek komplexitása exponenciálisan nő, az egyenletek analitikusan nem megoldhatóak. A fenomenológikus termodinamikában homogén egyensúlyi rendszerek néhány makromennyiséggel jól leírhatóak, a termodinamika ezen mennyiségek közt ad összefüggéseket.

A sok egyforma szabadsági fok miatt alkalmazzunk valószínűségi leírást, a mikroállapotokhoz valószínűségeket rendelünk, amikből átlagolással megkapjuk a makroállapotokat.

Információ

Az eloszlásokhoz rendeljünk egy mennyiséget, amely megadja, hogy hány bit információt kapunk, ha N darab, egyenlő, $p_i = \frac{1}{N}$ valószínűségű kimenetel esetén kiderül, hogy melyik állapotban van a rendszer. Annyit, ahány lépésben eljutunk a rendszer állapotához, ha a lehetséges állapotokat minden lépésben lefelezzük: $I(p_1, \dots, p_N) = \log_2 N$.

Tetszőleges valószínűség

Tetszőleges valószínűségek (nem egyenlő valószínűségű események) esetén egyenlő valószínűségű kisesemények összegeként adhatjuk meg az események valószínűségét. Legyen adott eseményhez tartozó kisesemények száma k_i , az összes kisesemény N , ekkor az esemény valószínűsége $p_i = \frac{k_i}{N}$.

Ha megtudom, hogy adott kisesemény megtörtént, akkor a kapott információ annak additivitása miatt:

$$\log_2 N = I_i + \log_2 k_i$$

ahol I_i az az információ, amit abból kapok, hogy megtudom, melyik halmazban (azaz eseményben) lévő kisesemény következett be, $\log_2 k_i$ pedig az, hogy a halmazban melyik kisesemény következett be.

$$I_i = \log_2 N - \log_2 k_i = \log_2 \frac{N}{k_i} = -\log_2 \frac{k_i}{N} = -\log_2 p_i$$

Átlagosan kapott információ

Átlagosan kapott információ egy kísérletben, azaz az információ várható értéke:

$$I = \langle -\log_2 p_i \rangle = \sum_i p_i (-\log_2 p_i) = - \sum_i p_i \log_2 p_i$$

Shannon-féle információs entrópia

Térjünk át természetes alapú logaritmusra – a logaritmus alapját egy k konstanssal való szorzással változtatjuk:

$$I = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Ezt nevezzük **Shannon-féle információs entrópiának**, ami az eloszlás bizonytalanságának mértéke. Minél nagyobb, annál bizonytalanabb az eloszlás.

A mikroállapotokhoz azt a valószínűség-eloszlást rendeljük hozzá, ami kompatibilis a makroállapottal és maximalizálja a Shannon-entrópiát. Ez az eloszlást feltételes szélsőérték-kereséssel tudjuk megtalálni.

A Shannon-entrópia maximális értékét nevezzük **termodinamikai entrópiának**:

$$I_{max} = S(U, V, N).$$

Szélsőérték több dimenzióban

Egyváltozós függvény esetén ott lehet szélsőérték, ahol a derivált nulla. Többváltozós függvény esetén a többdimenziós térben kell egy szélsőértéket találni.

Az $f(\vec{x})$ függvénynek akkor van $\vec{x}_0 = \vec{x}(t_0)$ pontban szélsőértékhelye, ha tetszőleges $\vec{x}(t)$ görbe mentén az $\vec{x}_0 = \vec{x}(t_0)$ ponton áthaladva eltűnik a görbe menti derivált:

$$0 = \left. \frac{df(\vec{x}(t))}{dt} \right|_{t_0} = \nabla f \cdot \left. \frac{d\vec{x}}{dt} \right|_{t_0}$$

Ez akkor teljesül, ha $\nabla f = \vec{0}$, vagyis az $f(\vec{x})$ függvény $\vec{x}_0$ pontbeli gradiense minden vektorra merőleges.

Feltétes szélsőérték-számítás

Az $f(\vec{x})$ függvény szélsőértégeit keressük úgy, hogy van egy $g(\vec{x}) = G$ kényszerfeltétel. G egy $n-1$ dimenziós hiperfelületet ad meg az n dimenziós térben, azaz eggyel csökkenti a szabadsági fokok számát.

A $g(\vec{x}) = G$ adott pontbeli normálvektora definíció szerint merőleges a felületre, vagyis bármely olyan elmozdulásra, ami a felület adott pontbeli érintősíkjában fekszik. Legyen $\Delta\vec{x}$ egy kis elmozdulás az érintőfelületen, ennek során g függvény megváltozása:

$$g(\vec{x}_0 + \Delta\vec{x}) - g(\vec{x}) = \nabla g(\vec{x}_0) \cdot \Delta\vec{x} = 0,$$

hiszen a konstrukció szerint g értéke a kényszerfelület mentén történő bármely elmozdulás során nem változik, így $\nabla g(\vec{x}_0)$ a kényszerfelület bármely $\vec{x}_0$ pontbeli érintőjére merőleges, vagyis a kényszerfelület egyik normálvektora.

A felület mentén haladó $\vec{x}(t)$ görbékre kell teljesülni, hogy

$$\nabla f \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} \Big|_{\vec{x}_0} = 0$$

Ebből az következik, hogy a ∇f gradiens a felület összes érintőjére merőleges, vagyis annak egyik normálvektora, ezért $\nabla f \parallel \nabla g$. Vagyis egy kényszer úgy korlátozza a gradienst, hogy annak a kényszerfelület menti komponense nulla kell, hogy legyen, és a normálvektorával párhuzamos.

Ez egy kényszer esetén azt jelenti, hogy $\nabla f = \lambda \nabla g$, ahol λ a **Lagrange-szorzó**. Ezt átrendezve kapjuk, hogy $\nabla f - \lambda \nabla g = 0$, vagyis az $f(\vec{x}) - \lambda \cdot g(\vec{x})$ függvény szélsőértékét kell megtalálnunk, ahol λ -t a kényszerfeltétel szabja meg.

Általánosítás több kényszerre

$\{g_i(\vec{x}) = G_i\}_{i=1}^K$ K darab kényszer $N - K$ dimenziós hiperfelületre korlátozza a szélsőértéket. Ekkor a szélsőérték feltétele, hogy a függvény gradiense a kényszerek definiálta hiperfelületek gradienseinek lineáris kombinációja:

$$\nabla f = \sum_{i=1}^K \lambda_i \nabla g_i$$

A Lagrange-szorzók jelentése

Legyen $F(G_1, G_2 \dots G_n) = f(\vec{x}_0)$, az f függvény egy feltételes **szélsőértéke**, amely függ a kényszerfeltételekben szereplő G_i értékektől. Változtassuk meg G_j kényszer értékét egy kis ΔG_j -vel, a többi hagyjuk változatlanul. Ekkor az f függvény feltételes **szélsőértékének helye** valamely $\Delta\vec{x}$ -el tolódik el, aminek következtében a függvény **szélsőértékének** megváltozása:

$$\Delta F = \nabla f(\vec{x}_0) \cdot \Delta\vec{x} = \sum_{i=1}^K \lambda_i \nabla g_i(\vec{x}_0) \cdot \Delta\vec{x}.$$

$\nabla g_i(\vec{x}_0) \cdot \Delta\vec{x}$ szorzat az i -edik kényszerfeltételt leíró függvény értékének megváltozása. Ez azonban g_j esetét kivéve nulla, hiszen csak ezt a kényszert változtattuk. Így

$$\Delta F = \lambda_j \Delta G_j,$$

vagyis

$$\frac{\partial F}{\partial G_j} = \lambda_j,$$

azaz a Lagrange-szorzó j -edik komponense a szélsőértéknek a kényszer G_j komponense szerinti parciális deriváltja.

2. Entrópia-maximum a statisztikus fizikában, mikroállapotok, makroállapotok, statisztikus átlagolás

Fogalmak

Mikroállapot: kvantumállapot, a rendszer teljes kvantummechanikai leírása. A rendszert kvantumállapotokkal adjuk meg, ehhez kvantumszámokat használunk. A rendszer teljes energiája jól meghatározott minden mikroállapotban. Véges térfogat esetén a kvantumállapotok energiái diszkrétnek.

Makroszkópikus mennyiség: átlag sok elemi szabadsági fokra. A teljes rendszerre és annak részrendszereire is értelmezhető, utóbbi esetben lokálisnak hívjuk.

Homogén rendszer: minden lokális makromennyiség értéke helyfüggetlen.

Egyensúlyi rendszer: minden lokális makromennyiség értéke időfüggetlen.

Makroállapot: homogén, egyensúlyi rendszereken kis számú makroszkópikus mennyiség által meghatározott állapot.

A statisztikus fizika alapfelvetései

1. Létezik néhány olyan makromennyiség, amelyek homogén egyensúlyi rendszerre az entrópia-maximum elvén keresztül egyértelműen meghatározzák a mikroállapotok valószínűségi eloszlását. Egyéb makromennyiségek levezethetők a valószínűségekből.

A makroállapot egyértelmű megadásához tipikusan szükséges makromennyiségek:

- külső paraméterek, melyek a rendszer lehetséges energiaszintjeit meghatározzák, például részecskeszám, térfogat, mágneses tér, stb...
 - a rendszer teljes energiája
2. A rendszer felbontható sok egyforma részrendszerre, amelyek között a kölcsönhatás elhanyagolható, az csak a határfelületekhez közeli részecskék közt van, melyek száma az összes részecskéhez képest kicsi.

Ez az egyszerűsítés nem teljesül Univerzum léptékében a gravitáció miatt, valamint fázisátalakulások során.

Az energia szerepe

Kvantummechanikában a Hamilton-operátor írja le a dinamikát, mely az energiát reprezentálja. Tegyük fel, hogy A és B részrendszerek között nincs kölcsönhatás, ekkor a teljes Hamilton-operátor:

$$\hat{H}_{A+B} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$$

Mivel $\hat{H}_A$ csak az A rendszer szabadsági fokain hat, ugyanígy $\hat{H}_B$ csak B-re, ezért felcserélhetők: $[\hat{H}_A, \hat{H}_B] = 0$.

A teljes rendszer sajátállapotai szorzatállapotként előállíthatóak:

$$\Psi_{(n,m)}^{(A+B)} = \Psi_n^{(A)} \Psi_m^{(B)}$$

ekkor az energia (a sajátérték) összeadódik:

$$E_{(n,m)}^{(A+B)} = E_n^{(A)} + E_m^{(B)}$$

Kölcsönhatás esetén nem szorzatállapotok vannak, így ha összeadjuk a részrendszerek energiáját, nem az összrendszer energiáját kapjuk. A rész-Hamilton-operátorok nem kommutálnak a teljes Hamilton-operátorral, ezért a részrendszerek energiája nem megmaradó mennyiség, és általában nincs jól meghatározott értéke.

A részrendszerek gyenge kölcsönhatása azért fontos, mert akkor egyszerre jól meghatározott értéke tud lenni a részrendszerek energiájának, és azok összegének. Másik következménye, hogy a mozgásegyenletek klasszikusan és kvantumosan is szétcsatolódnak, a részrendszereknek **független az időfejlődése**.

Entrópia additivitása

A valószínűségi leírást is független alakban vesszük fel:

$$P_{(n,m)}^{(A+B)} = P_n^{(A)} P_m^{(B)}$$

Ebből következik, hogy az entrópia a részrendszerekre additív, azaz **extenzív mennyiség**.

Definíció szerint:

$$\begin{aligned} S^{(A+B)} &= -k \sum_n \sum_m p_{(n,m)}^{(A+B)} \ln p_{(n,m)}^{(A+B)} = \\ &= -k \sum_n p_n^{(A)} \ln p_n^{(A)} - k \sum_m p_m^{(B)} \ln p_m^{(B)} = S^{(A)} + S^{(B)} \end{aligned}$$

A központi határeloszlás tétele

$x_1, x_2 \dots x_n$ független, azonos eloszlású valószínűségi változók, $\langle x_i \rangle$ és $\langle x_i^2 \rangle$ létezik. Ekkor az $\frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ valószínűségi változó eloszlása Gauss-eloszláshoz fog tartani, az átlag szórása pedig $\frac{1}{\sqrt{n}}$ -szeresére csökken.

A központi határeloszlás tétele alapján extenzív makromennyiségek relatív bizonytalansága nullához tart, ha a rendszer mérete végtelenhez tart.

Kritikus pontokban (pl fázisátalakulás) a rendszer nagyon érzékeny arra, hogy a határfelületeken mi történik, nagyon kicsi külső behatás is eldönti, merre megy a rendszer, a makroszkópikus fluktuációk nem hanyagolhatóak el, nem teljesül a függetlenség.

Ergodikus hipotézis

Mi azt feltételezzük, hogy a makroszkópikus mérés az egyfajta átlagolás sok független, egyforma részrendszerre. Ezért használjuk a központi határeloszlás tételt. A másik lehetséges megközelítés, hogy a makroszkópikus mérést az időben történő átlagolásnak tekintjük.

Ergodicitási hipotézis: az időátlag és a sokaság átlag egyenlő.

Az időátlagot mérjük (kísérlet), a sokaság-átlagot számoljuk (statisztikus mechanika).

3. A mikrokanonikus és a kanonikus sokaság, termodinamikai entrópia és hőmérséklet.

Extenzív és intenzív mennyiségek

Mikrokanonikus sokaság

Mikrokanonikus sokaság esetén az a kényszerfeltétel, hogy a teljes energia rögzített, vagyis **zárt rendszerről** van szó. Ezt a kényszert nem Lagrange-szorzos alakban kezeljük, hanem a mikroállapotok valószínűségén keresztül:

Lehetséges mikroállapotok:

- $E_i \neq U \implies p_i = 0$
- $E_i = U \implies p_i = \frac{1}{\Gamma(U, V, N)}$

Ahol $\Gamma(U, V, N)$ az U energiájú mikroállapotok száma. Ez egyenletes eloszlás, ami maximalizálja a Shannon-entrópiát.

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i p_i \cdot \ln \left(\frac{1}{\Gamma(U, V, N)} \right) = \\ &= -k \sum_i p_i \cdot (-\ln \Gamma(U, V, N)) = k \ln \Gamma(U, V, N) \sum_i p_i = k \ln \Gamma(U, V, N) \end{aligned}$$

Extenzív és intenzív mennyiségek

X extenzív mennyiség, ha homogén összetett rendszer esetén bármely A és B részrendszerre $X^{(A+B)} = X^{(A)} + X^{(B)}$, ha a kölcsönhatás elhanyagolható.

$$X(\alpha X_1, \alpha X_2 \dots \alpha X_n) = \alpha \cdot X(X_1, X_2 \dots X_n)$$

Y intenzív mennyiség, ha homogén összetett rendszer esetén bármely A és B részrendszerre $Y^{(A+B)} = Y^{(A)} = Y^{(B)}$, ha a kölcsönhatás elhanyagolható.

$$Y(\alpha X_1, \alpha X_2 \dots \alpha X_n) = Y(X_1, X_2 \dots X_n)$$

Extenzív mennyiségek azonosítása

N részecskeszám

V térfogat

S termodinamikai entrópia: A Shannon-entrópia maximuma az adott feltételek mellett

U belső energia: "rendezetlen" állapotban jelen lévő energia, nincs forgás és a tömegközéppont sem mozog

Intenzív mennyiségek azonosítása

A termodinamikában tipikusan az $U(S, V, N)$ belső energia függvényt használjuk. Ennek teljes differenciálja adja a termodinamika első főtételének differenciális alakját, ahol az intenzív mennyiségek a belső energia extenzív mennyiségek szerinti parciális deriváltjaiként jelennek meg. Ezeket konjugált pároknak nevezzük.

A termodinamika első főtétele $dU = TdS - pdV + \mu dN$, ahol T a hőmérséklet és reverzibilis folyamat esetén $\delta Q = TdS$ a közölt hő, p a nyomás, μ pedig a kémiai potenciál.

$$T = \left. \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right|_{V, N}$$

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

$$\mu = \left. \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} \right|_{S, V}$$

Azaz

$$dU(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S} \cdot dS - \frac{\partial U}{\partial V} \cdot dV + \frac{\partial U}{\partial N} \cdot dN$$

Intenzív mennyiségek az entrópiából

$U(S, V, N)$ és $S(U, V, N)$ ekvivalensek, ugyanazt az információt tartalmazzák, mivel egymás inverz függvényei.

Ennek feltétele, hogy rögzített V és N mellett az entrópia monoton növekvő függvénye legyen az energiának.

Ha az energia felülről korlátos, akkor az entrópia nem monoton nő az energia függvényében, és előfordulhat olyan "furcsaság", hogy az abszolút hőmérséklet negatív, például kétállapotú rendszerek esetén.

Fejezzük ki az entrópiát ugyanazokkal a változókkal, mint a belső energiát:

$$S(U, V, N) \longleftrightarrow \tilde{S}(S, V, N).$$

Ugyan az az entrópia mindkettő, csak más a függvény alakja. $\tilde{S}$ egyszerűen visszaadja S változó értékét:

$$\tilde{S}(S, V, N) = S(U(S, V, N), V, N) = S$$

S szerinti derivált

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{S}(S, V, N)}{\partial S} \Big|_{V, N} &= 1 = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \Big|_{V, N} \cdot \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \Big|_{V, N} \\ 1 &= \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \Big|_{V, N} \cdot T \\ \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \Big|_{V, N} &= \frac{1}{T}\end{aligned}$$

V szerinti derivált

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{S}(S, V, N)}{\partial V} \Big|_{S, N} &= 0 = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \Big|_{V, N} \cdot \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \Big|_{S, N} + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \Big|_{U, N} \\ 0 &= \frac{1}{T} \cdot (-p) + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \Big|_{U, N} \\ \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \Big|_{U, N} &= \frac{p}{T}\end{aligned}$$

N szerinti derivált

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{S}(S, V, N)}{\partial N} \Big|_{S, V} &= 0 = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \Big|_{V, N} \cdot \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} \Big|_{S, V} + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} \Big|_{U, V} \\ 0 &= \frac{1}{T} \cdot \mu + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} \Big|_{U, V} \\ \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} \Big|_{U, V} &= -\frac{\mu}{T}\end{aligned}$$

Teljes differenciál

Mint láttuk, $S(U, V, N)$ függvényből is előállítható a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciál. A teljes entrópia-reprezentáció:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

A hőmérséklet

A hőmérséklet határozza meg a spontán energiaáramlás irányát. Ha $T_A < T_B$, akkor az energia B-ből A-ba áramlik, amíg a hőmérsékletek ki nem egyenlítődnek. A statisztikus fizikában ez a viselkedés az entrópia-maximum elvéből következik.

Legyen A és B a külvilágtól elszigetelt zárt rendszerek, köztük hőszigetelő fallal. Amíg bent van a fal, addig az entrópiához használt kényszerfeltételek $E_A = U_A$ és $E_B = U_B$. Vegyük ki a falat, és engedjük meg, hogy energiát cseréljenek. Várjuk meg az egyensúly beálltát, majd helyezzük vissza a falat. Ekkor megváltozik a kényszer: $E_A + E_B = U_A + U_B$.

$$S_{A+B}(U_A) = S_A(U_A) + S_B(U_B)$$

Az energiát úgy kell szétoztatnunk, hogy a teljes entrópiát maximalizáljuk, vagyis a fenti egyenlet szélsőérték helyét keressük:

$$\frac{\partial S_{A+B}(U_A)}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A(U_A)}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B(U_B)}{\partial U_A} = 0$$

A második jobb oldali tagot láncszabállyal kifejezhetjük:

$$\frac{\partial S_{A+B}(U_A)}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \frac{\partial U_B}{\partial U_A} = 0$$

Mivel $U_B = U_{A+B} - U_A$, ezért $\frac{\partial U_B}{\partial U_A} = -1$, hisz a teljes energia konstans.

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} = 0 \implies \frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

$\frac{\partial S}{\partial U}$ adja meg, hogy milyen egységnyi energiaváltozás mekkora entrópia-változást okoz. Az energia oda áramlik, ahol a $\frac{\partial S}{\partial U}$ derivált nagyobb, azaz ahol $\frac{1}{T}$ nagyobb, azaz T kisebb, feltéve, hogy $T > 0$.

Ahol kisebb a hőmérséklet, ott egységnyi energia nagyobb entrópia-növekményt tud elérni, mint amekkora csökkenést okoz hiánya a nagyobb hőmérsékletű helyen. Ezért az entrópia-maximum elv a hőmérséklet kiegyenlítődéhez vezet.

A kanonikus sokaság

Kanonikus sokaság esetén az energiát nem rögzítjük élesen, csak annak várható értékét. Ebből két kényszerfeltételt kapunk:

$$\langle E \rangle = U = \sum_i p_i E_i \quad \sum_i p_i = 1$$

Ekkor az alábbi függvény szélsőértékét kell keresni:

$$f(p_1, p_2 \dots p_n) = -k \sum_i p_i \ln p_i - k\lambda \sum_i p_i - k\beta \sum_i p_i E_i$$

ahol a két Lagrange-szorózót $k\lambda$ és $k\beta$ alakban vettük fel.

$$\frac{\partial f}{\partial p_i} = -k \ln p_i - k p_i \frac{1}{p_i} - k\lambda - k\beta E_i = 0$$

$$-\ln p_i - 1 - \lambda - \beta E_i = 0$$

$$\ln p_i = -1 - \lambda - \beta E_i$$

$$p_i = e^{-1-\lambda} \cdot e^{-\beta E_i}$$

Felhasználva a második kényszert:

$$1 = \sum_i e^{-1-\lambda} \cdot e^{-\beta E_i} = e^{-1-\lambda} \cdot \sum_i e^{-\beta E_i}$$

ahol legyen $Z(\beta, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i}$ a **partíciós függvény**, $e^{-1-\lambda}$ pedig $\frac{1}{Z}$, hogy az összeg egyre normálódjon. Ekkor a valószínűség:

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_i}$$

Ha a partíciós függvényt meghatározzuk, akkor lényegében mindent ismerni fogunk. A rendszer összes mikroállapotára kell összegezni:

$$Z(\beta, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Érvényesíteni kell az első kényszert is: $U = \sum_i p_i E_i$. Ha $Z(\beta, V, N)$ -t β szerint deriváljuk, akkor az energia megjelenik az exponenciális tag előtt:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_i -E_i e^{-\beta E_i}$$

Szorozzuk be mindkét oldalt $-\frac{1}{Z}$ -vel:

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \sum_i -E_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \cdot E_i = \sum_i p_i E_i = U$$

Mivel

$$\frac{d}{dx} \ln f(x) = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx},$$

ezért a bal oldal átírható $\ln Z$ deriváltjává:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N) = U$$

Inverz hőmérséklet

λ -tól a normálási tényező függ, de mi β szerepe? Az általános Lagrange-multiplikátoros tétel szerint a szélsőértékben a kényszerhez tartozó szorzó megegyezik a maximalizált mennyiségnek a kényszer jobb oldala szerinti deriváltjával, azaz

$$\lambda_i = \frac{\partial F}{\partial G_i}.$$

Jelen esetben $F = S$, $G_i = U$ és $\lambda_i = k\beta$, így

$$k\beta = \left. \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \right|_{V, N} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

ezért β -t **inverz hőmérsékletnek** is nevezik.

A kettes alapúról a természetes alapú logaritmusra áttérés során becsempésztünk egy k konstans, melyről akkor csak annyit mondtunk, hogy ez fogja meghatározni, hogy milyen egységekben mérjük az információt.

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Ebből később kifejeztük a hőmérsékletet, így k értéke befolyásolja a hőmérséklet mértékegységét:

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

Ha k -t a Boltzmann-állandónak választjuk, akkor a hőmérséklet mértékegysége Kelvin lesz.

Az inverz hőmérséklet, β inverz energia dimenziójú, magas hőmérséklet esetén $kT \gg E_{\text{tipikus}}$, alacsony hőmérséklet esetén $kT \ll E_{\text{tipikus}}$, hiszen

$$p_i \sim e^{-E_i/kT},$$

- ha kT nagy $\rightarrow$ az energiakülönbségek hatása kicsi $\rightarrow$ sok állapot hasonló valószínűségű
- ha kT kicsi $\rightarrow$ az exponenciális erősen szelektál $\rightarrow$ az alapállapot dominál

azaz kT a tipikus termikus energialepték, amely

- meghatározza a betöltött energiaszintek tartományát,
- megjelenik minden statisztikus súlyban,
- fluktuációk nagyságrendjét adja meg.

Kanonikus entrópia

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i p_i (-\ln Z - \beta E_i) = k \sum_i p_i \ln Z + k \sum_i p_i \beta E_i$$

$$S = k \ln Z + k\beta U$$

Ugyanazt az információt a partíciós függvényből is meg tudjuk határozni, mint az entrópiából, előbbi U helyett $\beta = \frac{1}{kT}$ -től függ, és a másik változó belőlük parciális deriválással kifejezhető.

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

Hogy kerül V , N függés Z -be?

$$Z(\beta, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i(V, N)}$$

Nyomás a partíciós függvényből

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \Big|_{(U, N)} = k \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta(U, V, N)}{\partial V} + \\ &+ k \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial V} + \frac{\partial \beta(U, V, N)}{\partial V} kU \end{aligned}$$

$$\frac{p}{T} = k \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$p = kT \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial V} \Big|_{(\beta, N)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial V} \Big|_{(\beta, N)}$$

Kémiai potenciál a partíciós függvényből

$$\begin{aligned} -\frac{\mu}{T} &= \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} \Big|_{(U, V)} = k \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta(U, V, N)}{\partial N} + \\ &+ k \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial N} + \frac{\partial \beta(U, V, N)}{\partial N} kU \end{aligned}$$

$$-\frac{\mu}{T} = k \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$$

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial N} \Big|_{(\beta, V)}$$

A partíciós függvény faktorizálódása

Független rendszerek partíciós függvénye **faktorizálódik**. Ha A és B nem hat kölcsön, akkor:

$$Z_{A+B} = Z_A \cdot Z_B$$

Legyen a közös inverz hőmérséklet β , A kvantumállapotai $|i\rangle_A$, energiaállapotai $E_i^{(A)}$, B kvantumállapotai $|j\rangle_B$, energiaállapotai $E_i^{(B)}$.

A függetlenség miatt a teljes rendszer kvantumállapota energiasajátállapot $|i\rangle_A \otimes |j\rangle_B$, a teljes Hilbert-tér a részrendszerek Hilbert-terének tenzorszorzata. Energiája az energiák összege $E_{ij}^{(A+B)} = E_i^{(A)} + E_j^{(B)}$.

$$\begin{aligned} Z_{A+B} &= \sum_i \sum_j e^{-\beta E_{ij}^{(A+B)}} = \sum_i \sum_j e^{-\beta E_i^{(A)}} \cdot e^{-\beta E_j^{(B)}} = \\ &= \sum_i e^{-\beta E_i^{(A)}} \cdot \sum_j e^{-\beta E_j^{(B)}} = Z_A \cdot Z_B \end{aligned}$$

Ez ekvivalens azzal, hogy

$$\ln Z_{A+B} = \ln Z_A + \ln Z_B$$

azaz független rendszerekre $\ln Z$ additív, azaz extenzív.

4. Fluktuációk, sokaságok ekvivalenciája a termodinamikai limeszben

Sokaságok ekvivalenciája

A mikrokanonikus és a kanonikus sokaságból számolt entrópia-függvények akkor egyenlőek, ha a rendszer mérete a végtelenhez tart ($N, V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{állandó}$), azaz ez a két tárgyalás a termodinamikai limeszben ekvivalens.

Az energia bizonytalansága

Az alábbi gondolatmenet minden extenzív mennyiségre végigvihető.

Ha a teljes rendszer energiája rögzített, akkor egy részrendszer energiája még fluktuálhat a többi részrendszerrel történő energiacsere miatt.

$\langle E \rangle = U$ rögzített, mekkora az energia tipikus fluktuációja, $\Delta E / \langle E \rangle = ?$

$$\Delta E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}$$

Ebből $\langle E \rangle$ ismert:

$$\langle E \rangle = U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}; \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_i (-E_i) e^{-\beta E_i}$$

Hogy megkapjuk $\langle E^2 \rangle$ -et, számoljuk $\ln Z$ második deriváltját:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) = \\ &= - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \right) \sum_i E_i e^{-\beta E_i} + \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) \right] \end{aligned}$$

Végezzük el a deriválásokat:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \right) = -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) = -\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}$$

Ezeket helyettesítsük vissza:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= - \left[-\frac{1}{Z^2} \cdot -\sum_i E_i e^{-\beta E_i} \cdot \sum_i E_i e^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \right] = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} - \left(\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right)^2 \end{aligned}$$

Mivel

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}$$

ezért

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \Delta E^2$$

Tegyük fel, hogy a rendszer felbontható n darab független kis rendszerre:

$$Z = z^n \rightarrow \ln Z = n \ln z$$

Ekkor:

$$\Delta E = \sqrt{\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}} = \sqrt{n \frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2}}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -n \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

amiből az energia relatív fluktuációja:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$$

A második derivált az energiafluktuációk nagyságát méri a rendszerben. Termodinamikai limeszben, azaz $n \rightarrow \infty$ határértékben a fluktuációk nullához tartanak: $\frac{1}{\sqrt{n}} \rightarrow 0$, azaz a rendszer energiája gyakorlatilag rögzített a nagykanonikus sokaságban. Ezért a mikrokanonikus sokaság egyenértékű a kanonikus sokasággal, a két leírás entrópiája egyenlő.

A kanonikus és mikrokanonikus sokaság kapcsolata

Induljunk ki a nagykanonikus entrópiából:

$$S = k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \mu) + k\beta U - k\mu\beta N$$

Túl sok a változó, de β és U kifejezhető egymásból, valamint μ és N is.

$$\frac{S(U, V, N)}{k} = \ln \Gamma(U, V, N) \rightarrow \Gamma(U, V, N) = e^{\frac{S(U, V, N)}{k}}$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma(U, V, N)}{\partial U} = \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\beta, V, N)}{\partial \beta} = -U$$

$$\mathcal{Z}(\beta, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_E \Gamma(E, V, N) e^{-\beta E}$$

Vagyis a kanonikus partíciós függvényt fel lehet írni a mikrokanonikus sokaságban használt Γ segítségével, mely az E energiájú mikroállapotok számát adja meg. Nagy rendszerre ezen energiaszintek nagyon sűrűn vannak, ezért átmegy integrálba. Emellett írjuk be Γ -t S és k függvényében:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, V, N) &= \int_0^\infty dE \Gamma(E, V, N) e^{-\beta E} = \\ &= \int_0^\infty dE e^{S/k} e^{-\beta E} = \int_0^\infty dE e^{S/k - \beta E} \end{aligned}$$

Az exponenciálisban lévő mennyiség arányos a rendszer méretével az entrópián keresztül, ezért alkalmazható a **Laplace-módszer**: $N \rightarrow \infty$ esetén az exponenciális erősen csúcsos az x_0 maximumhely körül, ezért a járulék döntően onnan jön – a többi tartomány elhanyagolható.

$$\int_0^\infty e^{Nf(x)} dx \approx e^{Nf(x_0)}$$

ahol x_0 az f függvény maximumhelye, $f(x_0)$ pedig a Taylor-sorfejtés első tagjaként kerül elő.

Termodinamikai limesben az exponensben lévő függvény dominál, azaz ennek a maximuma kell:

$$f(E) = \frac{S(E, V, N)}{k} - \beta E$$

$$0 = \left. \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right|_{E_0} = \frac{1}{k} \left. \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right|_{E_0} - \beta$$

$$\frac{1}{kT} - \beta = 0$$

Adott β esetén E_0 az a belső energia, aminél a mikrokanonikus inverz hőmérséklet megegyezik β -val egy k szorzó erejéig.

Az exponensben a két tényező egymás ellen hat, minél nagyobb az energia, annál jobban levág a Boltzmann faktor (második tag), de annál több ilyen rendszer van.

Csak $\frac{1}{k} S(E, V, N) - \beta E$ maximuma ad járulékot:

$$Z(\beta, V, N) = e^{1/k \cdot S(E, V, N) - \beta E_0}$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} - \beta = 0$$

egyenlet megoldása $E_0 = U$. A két egyenlet együtt azt mondja, hogy $\ln Z$ az S/k Legendre transzformáltja.

5. Nagykanonikus sokaság

A nagykanonikus sokaság

A nagykanonikus sokaságban az energia mellett a részecskék száma sincs rögzítve, csak azok várható értéke. Ez a kanonikus sokaság két korábbi kényszere mellé ad egy harmadikat, melynek Lagrange-szoróját jelöljük $k\lambda_N$ -el.

Az alábbi függvényt kell maximalizálni:

$$f(\vec{p}) = -k \sum_i p_i \ln p_i - k\lambda \sum_i p_i - k\beta \sum_i p_i E_i - k\lambda_N \sum_i p_i N_i$$

Ennek ott lehet szélsőértéke, ahol:

$$\frac{\partial f(\vec{p})}{\partial p_i} = -k \ln p_i - kp_i \frac{1}{p_i} - k\lambda - k\beta E_i - k\lambda_N N_i = 0$$

Ebből a valószínűségekre adódik:

$$p_i = e^{-1-\lambda} \cdot e^{-\beta E_i - \lambda_N N_i}$$

Legyen a nagykanonikus sokaság partíciós függvénye vagy állapotösszege:

$$\mathcal{Z}(\beta, V, \lambda_N) = \sum_i e^{-\beta E_i - \lambda_N N_i}$$

és

$$e^{-1-\lambda} = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, V, \lambda_N)}$$

a normálási feltétel miatt. Ezért:

$$p_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot e^{-\beta E_i - \lambda_N N_i}$$

A következő kényszerfeltétel az energiára vonatkozik:

$$U = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \lambda_N)}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot \sum_i e^{-\beta E_i - \lambda_N N_i} (-E_i) = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i - \lambda_N N_i}}{\mathcal{Z}} \cdot (-E_i)$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -\langle E \rangle = -U$$

A részecskék számára vonatkozó kényszerfeltétel:

$$\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

N a $\sum_i p_i N_i = N$ jobb oldala. Az ennek megfelelő Lagrange-szorzó $k\lambda_N$, melyet megkapunk, ha a szélsőértéket (S) lederváljuk a kényszer jobb oldala szerint (N):

$$\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} = k\lambda_N$$

Ebből következik:

$$\lambda_N = -\frac{\mu}{kT} = -\mu\beta.$$

$$\mathcal{Z}(\beta, V, \lambda_N) = \sum_i e^{-\beta E_i + \mu\beta N_i} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

Entrópia a nagykanonikus sokaság partíciós függvényéből

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i p_i (-\ln \mathcal{Z} - \beta E_i + \mu\beta N_i) = \\ &= k \ln \mathcal{Z} + k\beta \sum_i p_i E_i - k\mu\beta \sum_i p_i N_i \end{aligned}$$

Ebből a második tag a belső energia, a harmadik a részecskék számának várható értéke:

$$S = k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \mu) + k\beta U - k\mu\beta N$$

Nagykanonikus Ω pontenciál

A nagykanonikus sokaság esetén a szabadenergia analógiája, a részecskeszám Legendre-transzformálva van μ -re:

$$F(T, V, N) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

6. A termodinamika főtételei

A termodinamika első főtétele

A termodinamikában mindig az $U(S, V, N)$ belső energiából indulunk ki. Az első főtétele kimondja, hogy

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = T\Delta S - p\Delta V = \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \Delta V$$

ahol δQ a közölt hő, δW a rendszeren végzett munka.

$$\langle E \rangle = U = \sum_i p_i E_i$$

$$\Delta U = \sum_i \Delta p_i E_i + \sum_i p_i \Delta E_i$$

Fizikai jelentés:

- $\sum E_i \Delta p_i$: a valószínűségek változása $\rightarrow$ hőközlés
- $\sum p_i \Delta E_i$: az energiaszintek változása $\rightarrow$ munkavégzés

Azaz a hőközlés az egyes állapotok valószínűségét változtatja meg, a munkavégzés pedig az egyes mikroállapotok energiáját.

A termodinamika második főtétele

Zárt rendszer entrópiája nem csökkenhet.

Ha a zárt, izolált rendszer egyensúlyban van, akkor ez triviálisan teljesül, mert az entrópia állandó.

Ha nincs egyensúlyban, akkor bontsuk fel úgy kicsi részrendszerekre, hogy ezek lokális egyensúlyban legyenek. Ekkor minden egyes kis részrendszerre kiszámítható az entrópia, a teljes rendszer entrópiája ezek összege: $S_{eredeti}$.

Spontán beáll az egész rendszerre az egyensúly, a részrendszerek makroszkópikus mennyiségei változhatnak. Ekkor $S_{egyensúlyi} \geq S_{eredeti}$. Kezdetben sok kényszerfeltétel mellett maximalizáltuk a Shannon-entrópiát. Amikor az egyensúly beállt, sokkal kevesebb kényszerfeltétel állt fenn: csak a rendszer teljes belső energiája és a részecskék száma.

Időtükrozási paradoxon (Loschmidt-paradoxon)

Ha megnézzük az alapvető természeti törvényeket, akkor a kölcsönhatások tipikusan olyanok, hogy a mikroszkópikus dinamika invariáns a $t \rightarrow -t$ transzformációra nézve. Egy részecske a bejárt utat visszafelé teszi meg, ha az időt megfordítjuk. Ez igaz a kvantummechanikára és a sztenderd modellre is nagy pontossággal – létezik kis mértékű szimmetriasértés (pl. CP-sértés), de ez nem magyarázza a makroszkópikus irreverzibilitást. Nincs az időnek kitüntetett iránya mikroszkópikus szinten.

Makroszkópikus törvények nagyon nem szimmetrikusak, az időnek van egy kitüntetett iránya. A makroszkópikus dinamika a mikroszkópikus dinamikának (nagyon sok dimenziós állapotter) egy alacsony dimenziós vetülete.

Az entrópia egy ilyen egy dimenziós vetület. Tipikusan bármely irányban indul el a rendszer, az entrópia szinte mindig nő, mert a mikroállapotok túlnyomó többsége nagy entrópiájú makroállapothoz tartozik. Ez ad az időnek egy kitüntetett irányt.

A termodinamika harmadik főtétele

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(U, V, N) = 0$$

Ha a hőmérséklet nullába tart, akkor az entrópia is nullához tart. (Ha az alapállapot nem degenerált).

Induljunk ki a mikrokanonikus sokaságból:

$S = k \ln \Gamma(U, V, N)$ mikor lesz nulla? k nem lehet nulla, mert az a Boltzmann-állandó. $\ln \Gamma$ akkor nulla, ha $\Gamma = 1$. Vagyis csak egyetlen állapot lehetséges. Az **alapállapot nem degenerált**, a Hilbert-tér egydimenziós altere.

Kanonikus sokaságból kiindulva:

$$\frac{p_{E+\Delta E}}{p_E} = e^{-\Delta E/kT}$$

Ha $T \rightarrow 0$, akkor a valószínűségek aránya is nullához tart, ha $\Delta E > 0$, vagyis egyedül az alapállapot valószínűsége nem nulla. Az entrópiához csak az alapállapot ad járulékot:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \cdot 1 \cdot \ln 1 = 0.$$

Ha az alapállapot n -szeresen degenerált, akkor viszont az entrópia nem nulla lesz, hanem

$$S = -k \ln \frac{1}{n} = k \ln n > 0 \text{ ha } n > 1$$

amit maradék entrópiának (residual entropy) hívunk.

7. Termodinamikai állapotjellemzés, fundamentális függvények, Legendre transzformáció

Termodinamikai potenciálok

Azokat az állapotfüggvényeket, amelyek természetes változóik szerinti parciális deriváltjai makroszkopikus állapotváltozókat adnak, **fundamentális függvényeknek** vagy **termodinamikai potenciáloknak** nevezzük. Ezekből levezethető a teljes termodinamika.

Egy termodinamikai potenciál **természetes változó** az a független állapotváltozó, amelyek szerint a potenciál teljes differenciálja felírható. A potenciál ezek szerinti parciális deriváltjai adják a hozzájuk tartozó konjugált intenzív vagy extenzív mennyiségeket.

Például az entrópia esetén U , V és N a természetes változók, mert

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN.$$

Konjugált mennyiségeknek nevezzük azokat az intenzív–extenzív változópárokat, amelyek egy termodinamikai potenciál teljes differenciáljában egymás szorzataként jelennek meg, és ahol az intenzív mennyiség az extenzív változó szerinti parciális derivált.

A különböző termodinamikai potenciálok egymásból **Legendre-transzformációval** származtathatók, amelynek során egy konjugált változó pár egyik tagját a másikra cseréljük.

Entrópia esetén a konjugált párok:

- $U \longleftrightarrow \frac{1}{T}$
- $V \longleftrightarrow \frac{p}{T}$
- $N \longleftrightarrow -\frac{\mu}{T}$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN.$$

Legendre-transzformáció

Sok különböző termodinamikai potenciál definiálható, ezért célszerű rendszerezni őket.

$$S = k \ln Z + \beta kU$$

$$\frac{S}{k} = \ln Z + \beta U = \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Ez egy **Legendre-transzformáció**, amely $\ln Z(\beta, V, N)$ függvényből előállítja $\frac{S(U, V, N)}{k}$ függvényt, miközben a természetes változók közül a konjugált U és β változókat egymásra cseréli.

A fordított irányú transzformáció:

$$\ln Z = \frac{S}{k} - \beta U = \frac{S}{k} - U \cdot \frac{\partial(S/k)}{\partial U}$$

A Legendre-transzformált függvények ugyanazokat a termodinamikai információkat hordozzák, csak különböző természetes változókkal írják le a rendszert.

A termodinamikai potenciálok így két természetes családba rendezhetők:

- az **entrópiareprezentáció**, amely az $S(U, V, N)$ fundamentális függvényből származik különböző változók Legendre-transzformációjával,
- az **energiareprezentáció**, amely a $U(S, V, N)$ belső energiafüggvényből kiindulva adja a szokásos termodinamikai potenciálokat.

Legendre transzformáció általános alakja:

$$f(x) \rightarrow g(p) = f(x) - px, \quad p = f'(x)$$

azaz

$$f(x) \rightarrow g(f'(x)) = f(x) - f'(x)x$$

Az entrópiából származtatható potenciálok

Az $S(U, V, N)$ függvényből indulunk ki. Legendre-transzformációknál a $S(U, V, N)/k$ dimenziótlan entrópiát használjuk.

U szerinti Legendre transzformált

Az entrópia U szerinti Legendre-transzformáltja (**Massieu-potenciál**):

$$\frac{S(U, V, N)}{k} - \frac{\partial}{\partial U} \frac{S(U, V, N)}{k} \cdot U = \ln Z(\beta, V, N)$$

$$\frac{S(U, V, N)}{k} - \beta U = \ln Z(\beta, V, N)$$

U és N szerinti Legendre transzformált

Az entrópia U és N szerinti Legendre-transzformáltja:

$$\frac{S(U, V, N)}{k} - \frac{\partial}{\partial U} \frac{S(U, V, N)}{k} \cdot U - \frac{\partial}{\partial N} \frac{S(U, V, N)}{k} \cdot N = \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \lambda_N)$$

$$\frac{S(U, V, N)}{k} - \beta U + \mu \beta N = \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \lambda_N)$$

A belső energiából származtatható potenciálok

Az $U(S, V, N)$ függvényből indulunk ki

S szerinti Legendre transzformált

A belső energia S szerinti Legendre-transzformáltja:

$$U(S, V, N) - \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \cdot S = U - TS = F(T, V, N)$$

ami a **szabadenergia** vagy Helmholtz-féle szabadenergia.

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \rightarrow S = -k \sum_i p_i (-\ln Z - \beta E_i) = k \ln Z + k\beta U$$

Fejtsük ki az entrópiából a szabadenergiát:

$$S = k \ln Z + k\beta U = k \ln Z + \frac{U}{T}$$

$$TS = kT \ln Z + U$$

$$F(T, V, N) = U - TS = -kT \ln Z(T, V, N)$$

S és N szerinti Legendre transzformált

Ω nagykanonikus potenciál:

$$U(S, V, N) - \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \cdot S - \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} \cdot N = \Omega(T, V, \mu)$$

Ez a nagykanonikus partíció függvénnyel áll kapcsolatban:

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)$$

Hőkapacitás

A Legendre-transzformáció akkor végezhető el, ha a két változó szigorúan monoton függvényei egymásnak, azaz kölcsönösen egyértelműen megfeleltethetők egymásnak.

$$\ln \mathcal{Z}(\beta, V, N) \rightarrow S(U, V, N)$$

esetén U és β kell egymásnak kölcsönösen egyértelmű függvényei. Ez mikor teljesül?

Legyen $f(x)$ és első deriváltja $f'(x)$ szigorúan monoton függvénye x -nek. Ekkor a $f''(x)$ második derivált nem válthat előjelet, ami a görbületet jellemzi.

$$\frac{\partial^2 \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \Delta E^2 > 0$$

Azaz $\ln Z$ konvex függvény, a Legendre-transzformáció jól definiált.

$$\frac{\partial^2 \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta} = - \frac{\partial U(\beta, V, N)}{\partial \beta}$$

Azaz mennyit változik a belső energia, ha a β változik. Ez pedig a **hőkapacitással** áll kapcsolatban. Állandó térfogaton:

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{V, N} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\partial U(T, V, N)}{\partial T} \Big|_{V, N} = \\ &= \frac{\partial U(\beta, V, N)}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\Delta E^2 \cdot -\frac{1}{kT^2} = \frac{\Delta E^2}{kT^2} \end{aligned}$$

Ebből a korábbi eredmény alapján:

$$c_V = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta^2}$$

Minél nagyobbak az energiafluktuációk, annál nagyobb a hőkapacitás, azaz adott hőmérsékletváltozáshoz több hőt kell közölni.

8. Magas hőmérsékletű ideális gáz tárgyalása a kanonikus és mikrokanonikus sokaság alapján

A "klasszikus" ideális gáz

Ideális gázról akkor beszélhetünk, ha a részecskék között elhanyagolhatóan kicsi a kölcsönhatás. A gyakorlatban ez tipikusan kis sűrűség esetén teljesül.

Tekintsünk N darab, egyforma, pontszerű részecskét V térfogatban, T hőmérsékleten. Írjuk le a kanonikus sokaság segítségével:

$$Z(T, V, N) = Z(T, V, 1)^N$$

ahol $Z(T, V, 1)$ az egyrészecske partíciós függvény.

A kétrészecske állapotot leíró hullámfüggvény:

$$\psi_1(x_a) \cdot \psi_2(x_b) \pm \psi_1(x_b) \cdot \psi_2(x_a)$$

vagyis a hullámfüggvényt szimmetrizálni (bozonok) vagy antiszimmetrizálni (fermionok) kell. Bozonok esetén a szimmetrikus (pozitív előjelű), fermionok esetén az antiszimmetrikus (negatív előjelű) kombinációt kell választani. Nem tudjuk eldönteni, hogy melyik részecske hol van, ez valójában nem kettő, hanem egyetlen állapot.

A levezetés során korábban azt feltételeztük, hogy a szorzatállapotok különböző állapotoknak számítanak. Azonban egyforma részecskék esetén ezek közül több ugyanahhoz a fizikai állapothoz tartozik, ezért annyiszor számoltuk őket, ahányféleképp permutálni tudjuk az állapotokat.

Minden N -részecske állapotot $N!$ -szor számoltunk. Tehát valójában a partíciós függvény:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \cdot Z(T, V, 1)^N$$

Az $\frac{1}{N!}$ tényezőt **Gibbs-faktornak** nevezik.

Ha elég magas a hőmérséklet, akkor nagyon kicsi lesz az olyan állapotok járuléka, ahol egynél több részecske van egy egyrészecske-állapotban.

A korábbiak során nem mondtuk meg, hogy milyenek a nagy rendszer mikroállapotai. Most kaptunk egy nagy rendszert N részecskével, aminek le kell számolni a mikroállapotait:

$$\sum_i e^{-\beta E_i} \approx \sum_{\text{különböző}} e^{-\beta E_i}$$

Ennek egyik következménye, hogy az $\frac{1}{N!}$ tényező helyesen veszi figyelembe a túlszámlálást, és ebben a klasszikus határban nem szükséges megkülönböztetni a fermionokat és a bozonokat.

Dobozba zárt részecske kvantumállapotai

$$Z(T, V, 1) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$\psi(x) \sim \sin kx \rightarrow kL = n\pi \rightarrow k = \frac{n\pi}{L}$$

$$p_n = \hbar k_n = \frac{\hbar n\pi}{L}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{1}{2m} \cdot \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{L^2}$$

Az egyrészecske-állapot energiája három kvantumszámtól függ, mely megadja, hogy hány félhullám fér be a dobozba a három független tengely mentén:

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

$$Z(T, V, 1) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}$$

Legyen

$$C = \beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2 kT}$$

amit behelyettesítve:

$$Z(T, V, 1) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-Cn_1^2} e^{-Cn_2^2} e^{-Cn_3^2} =$$

Mivel a három irány független, ezért külön elvégezhetőek. Továbbá az energia összeadódik, ezért :

$$= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} e^{-Cn_1^2} e^{-Cn_2^2} \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-Cn_3^2} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-Cn^2} \right)^3$$

Kellően magas hőmérséklet esetén $C \ll 1$, ezért áttérhetünk integrálközelítő összegre. A Gauss-integrál alakja:

$$\sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-Cn^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-Cx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{C}}$$

Ebből az egyrészecske partíciós függvény:

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{8} \left(\frac{2mL^2 kT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} = \frac{1}{8} V \left(\frac{2mkT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2}$$

Amiből a teljes partíciós függvény:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{C} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{8} V \left(\frac{2mkT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

$$\begin{aligned} \ln Z(T, V, N) &= -N \ln N + N + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) = \\ &= N \ln \frac{V}{N} + N + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) \end{aligned}$$

$\ln Z$ -től elvárjuk, hogy extenzív legyen: $(N, V) \rightarrow (\alpha N, \alpha V)$. Minden tagban csak $N \rightarrow \alpha N$, tehát $\ln Z$ α -val skálázódik, vagyis extenzív. Ezt az $\frac{1}{N!}$ tag jelenléte biztosítja.

Az állapotegyenlet levezetése

Belső energia

$$\begin{aligned} U &= - \frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(N \ln \frac{V}{N} + N + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 \beta} \right) \right) = \\ &= - \frac{3N}{2} \cdot \frac{2\pi\hbar^2 \beta}{m} \cdot \frac{m}{2\pi\hbar^2} \cdot \left(- \frac{1}{\beta^2} \right) \end{aligned}$$

Vagyis a már ismert összefüggésre jutunk:

$$U = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

minden szabadsági fokra $\frac{1}{2} kT$ energia jut, és $3N$ szabadsági fok van. Ez az **ekvipartíció elve**, mely a magas hőmérsékletű, klasszikus határesetben teljesül.

Nyomás

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = N \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{N} = \frac{N}{V}$$

Átrendezve kapjuk az **ideális gáz állapotegyenletét**:

$$pV = NkT$$

Kémiai potenciál

$$\begin{aligned}\frac{\mu}{kT} &= \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = \ln \frac{V}{N} + N \cdot \frac{N}{V} \cdot \left(-\frac{V}{N^2} \right) + 1 + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} = \\ &= \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\end{aligned}$$

Entrópia

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i p_i (-\ln Z - \beta E_i) = k \ln Z + \beta U =$$

$$\begin{aligned}&= kN \ln \frac{V}{N} + kN + \frac{3}{2} kN \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} + k\beta \frac{3}{2} NkT = \\ &= kN \ln \frac{V}{N} + kN + \frac{3}{2} kN \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} + k\frac{3}{2} N\end{aligned}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(K(V, N) + \frac{3}{2} Nk \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)$$

A második tag mínusz végtelenhez tart, pedig azt várnánk, hogy az entrópia nullához tart nem degenerált alapállapot esetén. De a kiinduló feltételezésünk az volt, hogy a hőmérséklet magas, így ezt nem használhatjuk, ha a hőmérséklet nullába tart.

9. Klasszikus rendszerek statisztikus fizikája, ideális gáz: kinetikus gázelmélet

Ideális gáz klasszikus tárgyalása

Klasszikusan a részecskéket fázistérben lehet a mikroállapotokként címkézni:

$$\{\vec{x}_i, \vec{p}_i\}$$

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2$$

$$Z(T, V, 1) = \int_V d^3x \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}\right)$$

az impulzusintegrál szétbomlik három Gauss-integrálra:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

ezért:

$$Z(T, V, 1) = V \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \right)^3 = V \cdot (2\pi mkT)^{3/2}$$

Ebből a teljes rendszer partíciós függvénye:

$$Z(T, V, N) = V^N \cdot (2\pi mkT)^{3N/2}$$

hiányzik az $\frac{1}{N!}$ tag az extenzivitáshoz, valamint a partíciós függvénynek dimenziótlannak kellene lennie, de klasszikusan az integrálás behoz mértékegységet:
 $[Z(T, V, 1)] = [d^3x \cdot d^3p] = [\text{hatás}^3]$.

Kvantumos megfontolásból osszuk el az eredményt minden szabadsági fok esetén h -val:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} V^N \cdot (2\pi mkT)^{3N/2} \cdot \frac{1}{h^{3N}}.$$

Ebből következik, hogy a ugyanazt az eredményt adja, mint a kvantumos esetben, ha megcsavargatjuk a klasszikus tárgyalást. Amiért mégis érdekes, hogy a klasszikus és kvantumos partíciós függvény magas hőmérsékleten megegyezik, ezért a magas hőmérsékletű ideális gáz klasszikusan kezelhető.

Kinetikus gázelmélet

A részecskék impulzus-komponensei független valószínűségi változók, melyek sűrűségfüggvénye:

$$\rho_{p_i}(p_i) \sim \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right).$$

Annak a valószínűsége, hogy az impulzust a (p_1, p_2, p_3) impulzustérbeli pont $dp_1 dp_2 dp_3$ környezetében van:

$$\exp\left(-\frac{p_1^2}{2mkT}\right) \exp\left(-\frac{p_2^2}{2mkT}\right) \exp\left(-\frac{p_3^2}{2mkT}\right) dp_1 dp_2 dp_3$$

Mivel normálni kell, ezért el kell osztani a sűrűségfüggvényt az alábbi taggal:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp_i = \sqrt{2\pi mkT}$$

amiből a sűrűségfüggvény:

$$\rho_{p_i}(p_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right)$$

Impulzus

Mi lehet egy részecske impulzusának nagyságának $\rho_p(p)$ valószínűségeloszlása, ha

$$p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}?$$

A sűrűségfüggvény integrálja, mely megadja annak a valószínűségét, hogy $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 < p^2$, azaz a pont egy p sugarú G_p gömbön belül van:

$$\int_0^P \rho_p(p) dp = \int_{G_p} dq_1 dq_2 dq_3 \exp\left(-\frac{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}{2mkT}\right) \cdot (2\pi mkT)^{-3/2}$$

Ilyenkor szoktak áttérni gömbi koordinátákra, de inkább gondoljuk végig. Vegyünk egy q sugarú gömbhéjat, melyre gyorsan végig lehet számolni az integrált:

$$\int_0^P \exp\left(-\frac{q^2}{2mkT}\right) \cdot 4q^2 \pi \cdot dq \cdot (2\pi mkT)^{-3/2}$$

ahol $4q^2 \pi \cdot dq$ a gömbhéj térfogata.

Minket a sűrűségfüggvény érdekel, ami az eloszlásfüggvény deriváltja:

$$\rho_P(p) = \frac{d}{dP} \int_0^P \rho_p(q) dq = \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \cdot 4\pi p^2 \cdot (2\pi mkT)^{-3/2}$$

Ez arányos $p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)$ -val.

Sebesség

Számoljuk ki a sebességeloszlást, ami ekvivalens azzal, hogy $p < mv$:

$$\begin{aligned} \int_0^v \rho_v(u) du &= \int_0^{mv} \exp\left(-\frac{q^2}{2mkT}\right) \cdot 4\pi q^2 dq \cdot (2\pi mkT)^{-3/2} \\ \rho_v(u) &= \frac{d}{dv} \int_0^v du \rho_v(u) = \\ &= \frac{d(mv)}{dv} \frac{d}{dmv} \int_0^{mv} \exp\left(-\frac{q^2}{2mkT}\right) \cdot 4\pi q^2 dq \cdot (2\pi mkT)^{-3/2} = \\ &= m \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi m^2 v^2 \cdot (2\pi mkT)^{-3/2} \sim v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \end{aligned}$$

Azaz arányos a Maxwell-Boltzmann eloszlással megfelelő normálással.

Energia

$$E = \frac{p^2}{2m} \rightarrow p = \sqrt{2mE}$$

Számoljuk ki az energiaeioszlást, ami ekvivalens azzal, hogy $p < \sqrt{2mE}$

$$\begin{aligned} \frac{d\sqrt{2mE}}{dE} &= \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} E^{-1/2} \\ \int_0^E d\epsilon \rho_E(\epsilon) &= \int_0^{\sqrt{2mE}} \exp\left(-\frac{q^2}{2mkT}\right) \cdot 4\pi q^2 dq \cdot (2\pi mkT)^{-3/2} \\ \rho_E(E) &= \\ &= \frac{d\sqrt{2mE}}{dE} \frac{d}{d\sqrt{2mE}} \int_0^{\sqrt{2mE}} \exp\left(-\frac{q^2}{2mkT}\right) \cdot 4\pi q^2 dq \cdot (2\pi mkT)^{-3/2} = \\ &= \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} E^{-1/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot 4\pi 2mE \cdot (2\pi mkT)^{-3/2} \sim \\ &\sim E^{1/2} e^{-E/kT} \end{aligned}$$

Amit érdemes megjegyezni, hogy a klasszikus ideális gázban az impulzuskomponensek független Gauss-eloszlású változók.

10. Ideális Bose és Fermi gáz

Ideális gáz tetszőleges hőmérsékleten

Ez már teljes kvantummechanikai tárgyalás. A fizikai rendszerek akkor tudnak nem triviális viselkedést mutatni, ha a részrendszerek közt van kölcsönhatás. Ideális bozongáz kölcsönhatás nélkül is mutat fázisátalakulást.

Eddigi feltételezésünk $kT \gg \Delta E$. Most szeretnénk, ha alacsony hőmérsékletre is érvényes lenne a tárgyalás, ezért máshogy kell címkézni a mikroállapotokat.

Betöltési-szám reprezentáció

Induljunk ki az egyrészecske kvantumállapotokból, melyeket tegyünk sorba energia szerint:

$$1, 2, 3, \dots$$
$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \dots$$

Részecskék permutációja nem számít különböző állapotoknak, ezért csak felsoroljuk az $n_1, n_2, n_3 \dots, 0 \leq n_i$ egész számokat, melyek megadják, hogy hány részecske van adott állapotban.

Ezzel egyértelműen megadjuk a rendszer kvantumállapotát egyforma részecskék esetén. Szorzatállapotokat tekintünk, melyek szimmetrizáltak (bozonok) vagy antiszimmetrizáltak (fermionok).

A teljes rendszer állapotait az $n_1, n_2, n_3 \dots$ egész számok adják meg. Meg kell mondani a teljes energiát és részecskeszámot:

$$E(n_1, n_2, n_3 \dots) = \sum_i n_i \epsilon_i$$
$$N(n_1, n_2, n_3 \dots) = \sum_i n_i$$

Kanonikus sokaság: kényszerfeltétel a részecskeszámra, N rögzített. Ez nem egy kellemes kényszer, ezért a nagykanonikus sokaságot szoktuk használni:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_j \exp \left(-\frac{E_j - \mu N_j}{kT} \right)$$

ahol a summa a teljes rendszer összes mikroállapotán fut végig. Írjuk fel ezen mikroállapotokat a hozzájuk rendelt címkék segítségével:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp \left(-\frac{n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots - \mu(n_1 + n_2 + \dots)}{kT} \right) = \\
&= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp \left(-\frac{n_1(\epsilon_1 - \mu)}{kT} \right) \cdot \exp \left(-\frac{n_2(\epsilon_2 - \mu)}{kT} \right) \dots = \\
&\sum_{n_1} \exp \left(-\frac{n_1(\epsilon_1 - \mu)}{kT} \right) \cdot \sum_{n_2} \exp \left(-\frac{n_2(\epsilon_2 - \mu)}{kT} \right) \dots = \\
&= \prod_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{n_i} \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right) \right)
\end{aligned}$$

Ez faktorizálódik egyrészecske partíciós függvények szorzatára:

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right)$$

ennek megfelelően a rendszer egyensúlyban van egy közös T hőmérsékleten és μ kémiai potenciálon.

Ha az egyrészecske állapotok energiáit tudjuk, akkor ki tudjuk számolni ezen egyrészecske partíciós függvényeket.

Két lehetőség valósul meg a természetben:

Fermionok: $n_i = 0, 1$ -, csak egyetlen részecske lehet adott állapotban

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^1 \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right) = 1 + \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \mathcal{Z}_i =$$

$$= -kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right) \right)$$

Bozonok: $n_i = 0, 1, 2 \dots + \infty$ - akárhány részecske lehet adott állapotban

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right) = \sum_{n_i=0}^{\infty} \left(\exp \left(-\frac{(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right) \right)^{n_i} = \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)}$$

mivel ez egy mértani sor lesz, ahol $q = \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)$.

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \mathcal{Z}_i =$$

$$\begin{aligned}
&= -kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(\frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)} \right) = \\
&= kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right) \right)
\end{aligned}$$

A nagykanonikus potenciált közös alakra lehet hozni

$$\Omega(T, V, \mu) = \pm kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 \mp \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right) \right)$$

ahol a felső előjel bozonokra, az alsó fermionokra vonatkozik.

Átlagos betöltési szám: $\langle n_i \rangle$

$$\mathcal{Z}_i(T, V, \mu) = \sum_{n_i} \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right)$$

Annak a valószínűsége, hogy $n_i = n$:

$$\frac{1}{\mathcal{Z}_i} \cdot \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right)$$

Deriváljuk μ szerint:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\mathcal{Z}_i} \frac{\partial \mathcal{Z}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\mathcal{Z}_i} \sum_{n_i} \frac{n_i}{kT} \cdot \exp \left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{kT} \right) = \frac{1}{kT} \langle n_i \rangle$$

Fermionokra a betöltési szám:

$$\begin{aligned}
\frac{\langle n_i \rangle}{kT} &= \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_i}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right) \right) = \\
&= \frac{1}{1 + \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)} \cdot \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right) \cdot \frac{1}{kT} \\
\langle n_i \rangle &= \frac{\exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)}{1 + \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right)} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \right) + 1}
\end{aligned}$$

Ez a Fermi-Dirac betöltési szám tetszőleges hőmérsékleten. Ennek a lehetséges tartománya $0 \leq \langle n_i \rangle \leq 1$, ami összhangban van a Pauli-elvvel.

Ha $\epsilon_i < \mu$, akkor a kitevő kisebb 0-nál, az exponenciális tag elhanyagolhatóan kicsi, $\langle n_i \rangle = 1$.

Ha $\epsilon_i > \mu$, akkor a kitevő jóval nagyobb 0-nál, az exponenciális tag végtelenhez tart, $\langle n_i \rangle = 0$

.

Ez a **Fermi-Dirac eloszlás** $T \rightarrow 0$ esetén. $T = 0$ hőmérsékleten a kémiai potenciál megegyezik a **Fermi-energiával**, $E_F = \mu$. Nulla hőmérsékleten az állapotok a Fermi-energiáig vannak betöltve, afölött nem, az átlagos betöltési szám 1-ről 0-ra ugrik. Ha csak majdnem nulla a hőmérséklet, akkor a Fermi-energia körüli $\sim kT$ szélességű tartományban részleges lesz a betöltés, kevésbé éles az átmenet.

A nulla hőmérsékletű Fermi-gázt **degenerált Fermi-gáznak** nevezzük.

11. Elfajult Fermi gáz (állapotegyenlet, példák elfajult Fermi gázra)

Állapotsűrűség

Legyen $T = 0$ hőmérsékletű Fermi-gáz.

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \ln \left(1 + e^{(\mu - E_i)/kT} \right)$$

ahol i az egyrészecske-állapotokon megy végig.

$$\ln \mathcal{Z} = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 + e^{(\mu - E)/kT})$$

ahol $d\epsilon g(\epsilon)$ az ϵ körüli $d\epsilon$ intervallumban lévő állapotok száma, $g(\epsilon)$ az állapotsűrűség, mely megmondja, hogy az energiatérben milyen sűrűn vannak az állapotok.

Egyrészecske állapotok energiája:

$$\epsilon(n_1, n_2, n_3) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Ahol n_1, n_2, n_3 a dobozba beférő félhullámhosszak száma.

Az $\epsilon < E$ energiájú állapotok száma definíció szerint: $\int_0^E g(\epsilon) d\epsilon$.

A kvantumszám-térben az egyrészecske állapotok megfelelnek az egész koordinátájú pontoknak, egy kockarács, rácspontjai. Ez megegyezik a befoglaló térfogattal. Azok a pontok vannak egy energia-gömbön belül, ahol $\underline{n}^2 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$.

Egész koordinátájú pontok száma $\sim \frac{4}{3} r^3 \pi \frac{1}{8}$. Utóbbi szorzó azért kell, mert egy gömbnyolcadban lévő pontokról van szó, ahol $n_1 > 0$, $n_2 > 0$ és $n_3 > 0$, mert a Schrödinger-egyenlet megoldása szinuszos, ezért a negatív n -ek fizikailag ugyanazon állapotot írják le.

Nézzük meg, hogy hány állapot van, melyre $\epsilon < E$, azaz amelyek teljesítik az alábbi egyenlőtlenséget:

$$\underline{n}^2 < \frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}$$

Ezen pontok az alábbi gömbnyolcadon belül vannak az n -térben:

$$\underline{r} = \underline{n} = \left(\frac{2mL^2 \epsilon}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{1/2}$$

ahol feltesszük, hogy $n \gg 1$.

$$\int_0^E g(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \left(\frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \cdot 2 = \frac{1}{3} (2m)^{3/2} V E^{3/2} \frac{1}{\hbar^3 \pi^2}$$

ahol az utolsó kettes szorzó a feles spinű részecskék két lehetséges állapota miatt kerül bele.

Ha ezt lederiváljuk a felső határ szerint, akkor megkapjuk az állapotsűrűséget:

$$\begin{aligned} g(E) &= \frac{d}{dE} \int_0^E g(\epsilon) d\epsilon = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2} E^{1/2} = \\ &= \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{\pi^3 \hbar^3} \cdot V \cdot 2^{3/2} \cdot m^{3/2} \cdot E^{1/2} = \frac{2^{1/2} \cdot V \cdot m^{3/2} \cdot E^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \end{aligned}$$

A minket nem érdeklő tagokat szervezzük ki egy konstansba:

$$\begin{aligned} g(E) &= CV m^{3/2} E^{1/2} \\ \ln \mathcal{Z}(\beta, V, N) &= \int_0^\infty CV m^{3/2} E^{1/2} \cdot \ln(1 + e^{(\mu-E)/kT}) dE \end{aligned}$$

ahol $CV m^{3/2} E^{1/2}$ az E energiájú egyrészecske-állapotok száma.

Ha $E < \mu$, akkor a kitevő egy nagy pozitív szám, ezért:

$$\ln(1 + e^{(\mu-E)/kT}) \approx \frac{\mu - E}{kT}$$

Ha $E > \mu$, akkor a kitevő egy nagy abszolút értékű negatív szám, ezért:

$$\ln(1 + e^{(\mu-E)/kT}) \approx 0$$

Vagyis ha $T \rightarrow 0$, akkor

$$\ln \mathcal{Z}(\beta, V, N) \approx \int_0^\mu CV m^{3/2} E^{1/2} \frac{\mu - E}{kT} dE$$

$E > \mu$ állapotok járuléka exponenciálisan kicsi. Korábban is ezt láttuk a Fermi-Dirac eloszlásnál, az energiaszintek csak $\mu = E_F$ -ig vannak betöltve.

Elektron gáz nyomása, fehér törpe

A nagykanonikus sokaság esetén a szabadenergia analógiája az Ω nagykanonikus potenciál, melyben a részecskeszám Legendre-transzformálva van a kémia potenciálra:

$$F(T, V, N) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= -kTCVm^{3/2} \int_0^\mu \epsilon^{1/2} \frac{\mu - \epsilon}{kT} d\epsilon = \\ &= -CVm^{3/2} \left[\frac{2}{3} \mu \epsilon^{3/2} - \frac{2}{5} \epsilon^{5/2} \right]_0^\mu = -CVm^{3/2} \left(\frac{2}{3} \mu^{5/2} - \frac{2}{5} \mu^{5/2} \right)\end{aligned}$$

Mivel kiesett a T függés, ezért ez a $T = 0$ hőmérsékletre igaz. T függéshez az előző órán tovább kellett volna vinni a sorfejtést, hogy T ne essen ki.

$$\Omega(0, V, \mu) = -\frac{4}{15} CVm^{3/2} \mu^{5/2}$$

Ebből le lehet vezetni az állapotegyenleteket:

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{5}{2} \cdot \frac{4}{15} CVm^{3/2} \mu^{3/2} = \frac{2}{3} CVm^{3/2} \mu^{3/2}$$

Mivel belső energiából származik, és V szerint nem Legendre-transzformáltunk, ezért a nyomás kiszámítása megegyezik U esetével:

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{4}{15} Cm^{3/2} \mu^{5/2}$$

Ideális klasszikus gáz állapotegyenlete:

$$pV = NkT \Rightarrow p \sim \frac{N}{V}$$

Hogy ilyen kapjunk, μ -t ki kell küszöbölni. Fejezzük ki a részecskeszám egyenletének átrendezésével:

$$\begin{aligned}\mu^{3/2} &= \frac{3}{2} m^{-3/2} C^{-1} \frac{N}{V} \\ \mu &= \left(\frac{3}{2C} \right)^{2/3} m^{-1} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}\end{aligned}$$

Írjuk ezt vissza a nyomásba:

$$p = \frac{4}{15} Cm^{3/2} \left[\left(\frac{3}{2C} \right)^{2/3} m^{-1} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \right]^{5/2}$$

Ebből az arányosság

$$\begin{aligned}p &\sim m^{-1} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \\ \mu = E_F &\sim m^{-1} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}\end{aligned}$$

A Fermi-energiát és a nyomást is a részecskeszám-sűrűség határozza meg. A Fermi-gáz nehezebben összenyomható, mint a klasszikus ideális gáz. Ez a nyomás tartja egyensúlyban a fehér törpecsillagokat.

A tömeget azért tartottuk meg az arányosságban, mert több nagyságrendben eltérhet. Nukleonok tömege kb 2000-szer nagyobb, mint az elektroné.

Elektrongáz fémekben

A Fermi-energiát bármilyen rendszerre ki tudjuk számolni. Elektrongáz fémekben:

$$E_F = A \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

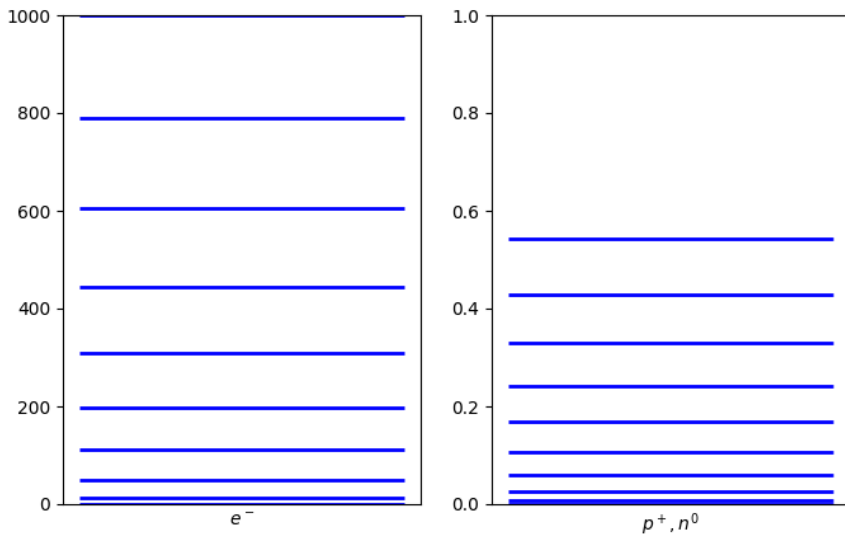
Definiáljuk a Fermi-hőmérsékletet: $T_F = E_F/k$. Mivel az elektronok tömege kicsi, ezért a Fermi-hőmérséklet relatív nagy, szobahőmérsékleten az alacsony hőmérsékletű Fermi-gázra $T_F \approx 10^4 K$

A Fermi-hőmérséklet nem egy kitüntetett pont, nem történik ott semmi, csak egy viszonyítási alap ahhoz, hogy mi számít alacsony hőmérsékletnek.

Neutroncsillag

Nagy tömegű csillag szupernóva-robbanás után hátramaradó magja. A tömege nagyságrendileg pár Naptömeg, hőmérséklete összemérhető a Napéval, sugara kb 10 km. Sűrűsége sokkal nagyobb a normál anyagénál.

Miért állnak főleg neutronokból? $kT \ll E_F$, mert a sűrűség iszonyatosan nagy.



Mivel az energia $E = p^2/2m$, ezért az elektronok energiaszintjei jóval (kb 3 nagyságrend) magasabban lesznek, mint a nukleonoké.

Ahogy összenyomódik a csillag, a rendszernek "érdeke lesz", hogy $p^+ + e^- \rightarrow n^0$, azaz a rendszer annál több energiát tud nyerni ezzel az átalakulással, minél magasabb a Fermi-energia, ami pedig a sűrűség növekedésével nő.

Ha a tömeg nagyobb egy kritikus tömegnél, akkor a fehér törpében az elfajult elektrongáz nyomása többé nem tud ellensúlyozni, az elektronok átalakulnak a protonokkal neutronná, a csillag neutroncsillagá alakul.

Annak a feltétele, hogy a gázra a $T = 0$ jó közelítés legyen, az a feltétel, hogy a $2 \cdot \Delta E$ tartományban lévő részecskék száma sokkal kisebb legyen az összes részecske számánál, azaz $\Delta E \ll E_F$.

Hogyan függ ΔE a hőmérséklettől?

$$n(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/kT}}$$

Mikor lesz már csak δ részecske abban a tartományban, ahol a részecskék nem nulla hőmérsékletűként viselkednek?

$$\delta = \frac{1}{1 + e^{\Delta E/kT}}$$

$$1 = \delta + \delta e^{\Delta E/kT}$$

$$\frac{1 - \delta}{\delta} = e^{\Delta E/kT} \Rightarrow$$

$$\Delta E = kT \ln \frac{1 - \delta}{\delta} \sim kT$$

$$\Delta E \ll E_F \iff kT \ll E_F$$

Azaz a "rossz viselkedésű" tartomány szélessége kT -vel arányos.

12. Bose-Einstein kondenzáció

Bose gáz alacsony hőmérsékleten

Bozonokra nincs Pauli-elv, akárhány részecske elfoglalhat egy állapotot. Egy kritikus hőmérséklet alatt az alapállapot betöltési száma arányos lesz a rendszer méretével, a betöltési szám elérhet makroszkópikus értékeket, az anyag kvantumos tulajdonságai megjelennek a makroszkópikus állapotban.

Induljunk ki a nagykanonikus potenciálból, nulla spinű bozonokra:

$$\Omega(T, V, \mu) = CkT \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{\frac{\mu-E}{kT}} \right) E^{1/2} dE$$

ahol

$$C = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\hbar^3\pi^3}$$

Tegyük fel, hogy $T \rightarrow 0$, zárt rendszerben $N \gg 1$ részecske termodinamikai limeszben ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V}$ konstans).

Ha a részecskeszám állandó, akkor a kémiai potenciálnak változnia kell a hőmérséklet függvényében.

$$N = \int_0^\infty dE n(E)g(E)$$

- $n(E)$: egy E energiájú állapotban átlagosan lévő részecskék száma
- $g(E)$: a $[E, E + dE]$ között $g(E) \cdot dE$ darab egyrészecske állapot van

Átlagos betöltési szám bozonokra:

$$n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) - 1}$$
$$N = \int_0^\infty dE g(E) \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu(T)}{kT}\right) - 1}$$

A betöltési szám sosem lehet negatív, ezért $\exp\left(\frac{E-\mu(T)}{kT}\right) > 1$, azaz bármely egyrészecske állapotra $E > \mu$.

Az alapállapot ($\vec{n} = (1, 1, 1)$) energiája:

$$E(\vec{n}) = \frac{C\vec{n}^2}{L^2} \geq \frac{C \cdot 3}{L^2}$$

Termodinamikai limeszben az alapállapot energiája nullába tart, ezért $\mu < 0$. Fermionokra pozitív volt, később visszatérünk rá, hogy miért.

$\Omega(T, V, \mu) \rightarrow ?$ ha $T \rightarrow 0$. Nézzük meg a logaritmus hova tart ekkor:

$$\ln \left(1 - \exp \left(\frac{\mu - E}{kT} \right) \right) \approx - \exp \left(\frac{\mu - E}{kT} \right)$$

mert az exponenciális sokkal kisebb mint egy, ezért sorba lehetett fejteni, melynek elég az első tagja. Ezt írjuk vissza a potenciálba:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -CkTV \int_0^\infty \exp \left(\frac{\mu - E}{kT} \right) E^{1/2} dE = \\ &= -CkTV \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \int_0^\infty e^{-E/kT} E^{1/2} dE \end{aligned}$$

Transzformáljuk változót: $x = \frac{E}{kT}$, $dx = \frac{dE}{kT}$:

$$\Omega(T, V, \mu) = -CkTV \int_0^\infty e^{-x} \cdot (xkT)^{1/2} \cdot kT dx = (kT)^{3/2} \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2} dx$$

Itt valamit elnevezünk máshogy:

$$\Omega(T, V, \mu) = -\tilde{C}V(kT)^{5/2} \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right)$$

Ebből kifejezzük a részecskeszámot:

$$\begin{aligned} N &= -\frac{\partial \Omega(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \tilde{C}V(kT)^{5/2} \cdot \exp \left(\frac{\mu(T)}{kT} \right) \cdot \frac{1}{kT} = \\ &= -\frac{\partial \Omega(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \tilde{C}V(kT)^{3/2} \cdot \exp \left(\frac{\mu(T)}{kT} \right) \end{aligned}$$

$\mu < 0$, ezért $\exp \left(\frac{\mu(T)}{kT} \right) < 1$, nem tudja kompenzálni a $(kT)^{3/2}$ csökkenését egy T_c kritikus hőmérsékleten túl, az alapállapotban lévő részecskék száma elkezd nőni, amikor $\mu \rightarrow 0$:

$$\tilde{C}V(kT_c)^{3/2} = N$$

Mi történik, ha a hőmérséklet T_c alá csökken?

Termodinamikai limeszben:

$$\mu < E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot 3$$

Nem kell nullánál megállni μ -vel, **tetszőlegesen közel be tud menni E_0 -hoz**, mely pedig nullához van tetszőlegesen közel.

Ekkor a betöltési számban $\exp\left(\frac{\mu-E}{kT}\right)$ egyhez tetszőlegesen közel lesz, amittől a betöltési szám tetszőlegesen nagy lesz. A "hiányzó" részecskék az egyrészecske alapállapotban lesznek.

A termodinamikai limeszben $L \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V}$ konstans.

$$0 < \mu(L) < E_0(L) = \frac{3C}{L^2}$$

ahol $\mu(L) \rightarrow 0$, $E_0(L) \rightarrow 0$.

Az alapállapottól eltekintve a betöltési szám nem változik a rendszer méretével, tetszőleges állapot energiájához képest μ gyakorlatban nulla. Az állapotsűrűség fog változni, mert $g(\epsilon) \sim V \sim N$. Úgy lesz egyre több részecske, hogy az állapotsűrűség nő. Ez kritikus hőmérséklet felett az alapállapotra is igaz, mert akkor **a kémiai potenciál minden energiától távol van**.

$$N = \tilde{C}V(kT)^{3/2} + N_0$$

ahol $N_0 = n(E_0)$.

$$N = N \left(\frac{\tilde{C}V(kT)^{3/2}}{N} + \frac{N_0}{N} \right)$$

írjuk be T_c -t a hőmérséklet helyére:

$$N = N \left(\left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} + \frac{N_0}{N} \right) = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} + N_0$$

$$n(E_0) = N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) \sim N$$

$$N = \int_0^\infty g(E) dE \quad n(E)$$

nem egy jól viselkedő függvény, egy pontban szinguláris, $n(E_0) \rightarrow \infty$.

Az elején azért tettük fel, hogy $\mu < 0$, mert nullának vettük termodinamikai limeszben az alapállapot energiáját, így μ mindig negatív, de $T \rightarrow T_c$ közelében nullához tart. A "túl durva" első gondolatmenet az volt, amikor termodinamikai limeszben egyszerűen $\mu = 0$ -t vettünk, mely véges rendszeren nem egzakt, de $N \rightarrow \infty$ esetén jó közelítés.

A kritikus hőmérséklet alatti részecskék nem tűnnek el, hanem az alapállapotba kondenzálódnak - amit a normál betöltési számok összegéből nem látunk, mert az alapállapot járulékát külön kell kezelni.

T_c felett a termodinamikai limesz teljesen triviális, a betöltési számok összege (az összes gerjesztett állapotban lévő részecskék száma) jól definiált és nem függ a rendszer méretétől.

A kritikus hőmérséklet alatt viszont az alapállapotban lévő részecskék száma arányos a rendszer méretével, a gerjesztett részecskék száma pedig rögzített T és V mellett telített - minden új hozzáadott részecske alapállapotba kerül.

Összefoglalva:

1. $T > T_c$: minden részecske gerjesztett állapotban, $\mu < 0$
2. $T < T_c$: gerjesztett állapotok megtelnek $\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$ arányában, a maradék részecskék az alapállapotban vannak
3. $T = 0$: minden részecske az alapállapotban van, $N_0 = N$

A "hiányzó" részecskék az alapállapotban vannak.

$$n(E_0) = N_0 = \tilde{C}V[(kT_c)^{3/2} - (kT)^{3/2}] \sim L^3 = V$$

Hogyan kell ehhez μ -t skálázni?

$$N_0 = AL^3 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_0 - \mu(L)}{kT}\right) - 1}$$

Ebből

$$\ln\left(1 + \frac{1}{AL^3}\right) = \frac{E_0 - \mu(L)}{kT}$$

$$\mu(L) = E_0 - kT \ln\left(1 + \frac{1}{AL^3}\right)$$

Termodinamikai limeszben sorba fejthető:

$$\mu(L) \approx E_0 - \frac{kT}{AL^3}$$

Minél nagyobb a rendszer, annál közelebb lesz μ E_0 -hoz.

Az integrálban (melyik?) miért nincsenek benne az alapállapotú részecskék?

$$N = \sum_{\vec{n}} n(\epsilon(\vec{n}))$$

ahol $\vec{n}$ az egyrészecske állapotok, n a betöltési szám.

Dobozba zárt részecske energiája (C helyett a későbbi egyszerűsítésére C^2 lesz a konstans):

$$\epsilon(\vec{n}) = \frac{C^2 \vec{n}^2}{L^2}$$

$$N = \sum_{\vec{n}} n \left(\frac{C^2 \vec{n}^2}{L^2} \right) = \sum_{\vec{n}} n \left(\frac{C^2 \vec{n}^2}{L^2} \right) \cdot \frac{C^3}{L^3} \cdot \frac{L^3}{C^3}$$

Vezessünk be új változót:

$$\vec{x}^2 = \frac{C^2 \vec{n}^2}{L^2} \quad \Delta x_i = \Delta \left(\frac{C}{L} n_i \right) = \frac{C}{L}$$

$\frac{C}{L} \rightarrow 0$, ha $L \rightarrow \infty$, ezért

$$N = \frac{L^3}{C^3} \sum_{\vec{n}} n \left(\frac{C \vec{n}^2}{L^2} \right) \cdot \frac{C^3}{L^3}$$

Ez egy integrálközelítő összeg, $L \rightarrow \infty$ -ben integrál lesz:

$$N = \frac{L^3}{C^3} \int n(\vec{x}^2) d^3x$$

Gömbhéj térfogatát számoljuk: $4x^2 \pi dx$

$$\frac{L^3}{C^3} \int_0^\infty n(\vec{x}^2) 4x^2 \pi dx$$

ahol $\epsilon = \vec{x}^2$, ezért

$$\begin{aligned} \frac{L^3}{C^3} \int n(\epsilon) \cdot 4\pi\epsilon \cdot \left(\frac{1}{2} \epsilon^{-1/2} \cdot d\epsilon \right) = \\ = \frac{L^3}{C^3} \int n(\epsilon) 2\pi\epsilon^{1/2} d\epsilon \end{aligned}$$

Mivel az alapállapot betöltési száma függ L -től, ezért azt még külön hozzá kell adni. A probléma onnét jön, hogy amikor a szummáról az integrálra áttértünk, akkor a d^3x feltételezte, hogy a járulék arányos az "energiakocka" járulékával, miközben az alapállapotban nem jól viselkedik a függvény. Ezt korrigálni kell, külön hozzá kell adni N_0 -t, mert az integrálban csak a jól viselkedő rész járuléka van benne.

Nézzük meg, a nyomást:

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} \sim (kT)^{5/2} \rightarrow 0, \text{ ha } T \rightarrow 0$$

$$\Omega \sim CV(kT)^{5/2}$$

Ez egészen más, mint a Fermi-gáz esetén. Ez a Pauli-elv következménye.

13. Kvantum-gázok magas hőmérsékleten (klasszikus határeset)

Kvantumgázok magas hőmérsékletű határese

$T \rightarrow \infty$, N állandó, $\mu(T)$ hogyan változik?

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \pm 1}$$

ahol + a fermionok, - a bozonok. Az állapotok nagyon lazán betöltöttek, kicsi az esélye, hogy egy állapotban több részecske van: $n(\epsilon) \ll 1$. Mekkora hőmérséklettől valósul ez meg?

A két feltétel, $T \rightarrow \infty$ és $N =$ állandó csak akkor valósulhat meg, ha a kémiai potenciál függ a hőmérséklettől: $\mu(T)$.

$$N = \sum_i n(\epsilon_i) = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right) \pm 1}$$

ahol i az egyrészecske állapotokon fut végig. Kezdjük el csökkenteni az összeget egy energiaszint feletti elvágással:

$$N > \sum_{\epsilon_i < kT} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right) \pm 1}$$

Csökkentsük tovább azzal, hogy minden energia helyére a kT betöltési számát írjuk, ami azért igaz, mert a betöltési szám monoton csökken ahogy az energia nő:

$$\begin{aligned} N &> \sum_{\epsilon_i < kT} \frac{1}{\exp\left(\frac{kT - \mu}{kT}\right) \pm 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{kT - \mu}{kT}\right) \pm 1} \cdot \int_0^{kT} g(\epsilon) d\epsilon = \\ &= \frac{1}{\exp\left(\frac{kT - \mu}{kT}\right) \pm 1} \cdot C \cdot \frac{1}{\hbar^3} \cdot m^{3/2} \cdot (kT)^{3/2} \cdot V \end{aligned}$$

ahol C egy dimenziótlan konstans.

$$N(e^{1 - \mu/kT} \pm 1) > C \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \cdot (kT)^{3/2} \cdot V$$

$$e^{\mu/kT} > \left[C \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{V}{N} \mp 1 \right] e^{-1} \approx C \cdot \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{V}{N}$$

Ha $T \rightarrow \infty$, akkor $e^{\mu/kT} \rightarrow \infty$. Ebből:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mu(T) = -\infty$$

A bozonok és fermionok között nincs különbség, ha

$$C \cdot \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{V}{N} \gg 1$$

Azaz az alacsony/magas hőmérsékletet a sűrűség, a hőmérséklet és a részecskék tömege határozza meg. Ez a de Broglie-hullámhossz és az átlagos részecskétávolság összehasonlítása – ha a termikus de Broglie-hullámhossz sokkal kisebb az átlagos részecskétávolságnál, akkor a kvantumstatistika visszaadja a klasszikus határesetet.

Betöltési szám

$$n(\epsilon_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right) \pm 1} = \frac{\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \pm \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)}$$

ami ha $T \rightarrow \infty$, akkor arányos:

$$n(\epsilon_i) \sim \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$$

ami már független attól, hogy bozonokról vagy fermionokról van szó. A második tényező viszonylag nagy (~ 1) is lehet, ezért a feltétel akkor teljesül, ha

$$n(\epsilon_i) \sim e^{\mu/kT} \ll 1$$

azaz minden egyrészecske állapot betöltési száma sokkal kisebb, mint 1.

Minden hőmérsékleten igaz, hogy

$$e^{\mu/kT} < C^{-1} \cdot \frac{\hbar^3}{m^{3/2}} \cdot (kT)^{-3/2} \cdot \frac{N}{V} \ll 1$$

Ha a fenti teljesül, akkor klasszikusnak tekinthető a gáz bármely hőmérsékleten, mert a betöltési számokra bármely ϵ esetén $n(\epsilon) \ll 1$. Ez megegyezik a kémiai potenciál esetén kapott feltétellel.

Ha a részecskék csak két dimenzióban mozoghatnak, például grafénban az elektronok, akkor csak két kvantumszám írja le az egyrészecske állapotokat, és az integrálás során gömbnyolcad helyett körnegyeddel kell számolni, a $\frac{3}{2}$ -es kitevők eltűnnek (pontosabban 1 lesz helyettük).

14. Hőmérsékleti sugárzás

Hőmérsékleti sugárzás

Fotonok egy T hőmérsékletű dobozban. Ebben állóhullámok lehetnek, keressük a Maxwell-egyenletek megoldásait megfelelő határfeltételekkel. A megoldások (n_1, n_2, n_3) egész számokkal címkézhetőek. A hullámszámok teljesítik a határfeltételt, hogy $k_i L = n_i \pi$.

Foton energiája:

$$\epsilon = \hbar\omega = \hbar\frac{2\pi}{T} = \hbar\frac{2\pi}{\lambda}c = \hbar|\vec{k}|c = \hbar c\frac{\pi}{L}|\vec{n}| = \frac{\hbar c}{2L}|\vec{n}|$$

Mivel nulla tömegű relativisztikus részecske, ezért máshogy függ az energiája, mint a korábbi esetekben, $\vec{n}$ -től lineárisan függ, nem négyzetesen:

$$\epsilon(\vec{n}) = \frac{\hbar c}{2L}|\vec{n}|$$

Írjuk fel a rendszer partíciós függvényét! A különböző fajta fotonok $\vec{n}$ -el vannak címkézve, valamint a különböző fajta fotonok nem hatnak kölcsön, független részecskék:

$$Z = \prod_{\vec{n}} Z_{\vec{n}}$$

$$Z_{\vec{n}} = e^{-\beta_0} + e^{-\beta\epsilon} + e^{-\beta 2\epsilon} + \dots$$

ahol $\epsilon = \epsilon(\vec{n})$, az előtte lévő szorzó pedig azt jelenti, hogy hány foton van adott állapotban. A sor végtelenig tart, összegezve:

$$Z_{\vec{n}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{n})}}$$

Ezeket kell összegezni a partíciós függvényhez:

$$Z = \prod_{\vec{n}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{n})}}$$

$$\ln Z = - \sum_{\vec{n}} \ln \left(1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{n})} \right) = \int d\epsilon g(\epsilon) \cdot \ln \left(1 - e^{-\beta\epsilon} \right)$$

Hány olyan állapot van, amelynek energiája $\epsilon(\vec{n} < E)$:

$$\int_0^E d\epsilon g(\epsilon)$$

vagyis azt kell megszámolnunk, hogy hány olyan vektor van az n -térben, melyre

$$\frac{hc}{2L} |\vec{n}| < E \Leftrightarrow |\vec{n}| < \frac{2LE}{hc}$$

ami egy E sugarú gömbnyolcad térfogata:

$$\int_0^E d\epsilon g(\epsilon) = 2 \cdot \frac{4}{3} \left(\frac{2LE}{hc} \right)^3 \pi \cdot \frac{1}{8} = \frac{8}{3} \frac{\pi}{h^3 c^3} V E^3$$

ahol a kettes szorzó a két lehetséges polarizáció miatt kell. Ennek deriváltja az állapotsűrűség:

$$g(E) = \frac{8\pi}{h^3 c^3} V E^2$$

Visszaírva a partíciós függvény logaritmusába:

$$\begin{aligned} \ln Z &= - \int_0^\infty d\epsilon \frac{8\pi}{h^3 c^3} V \cdot \epsilon^2 \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) \\ U &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{8\pi}{h^3 c^3} V \int_0^\infty \epsilon^2 \frac{(-e^{-\beta\epsilon}) \cdot (-\epsilon)}{1 - e^{-\beta\epsilon}} = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \end{aligned}$$

Nézzük meg, hogy az integrál hogyan függ a hőmérséklettől:

$$\int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

ennek dimenziója [energia]⁴, ezért $\sim (kT)^4$. Azaz

$$U \sim \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^4$$

Ez a Stefan-Boltzmann törvény.

$$U = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

A kisugárzott energiának van egy maximuma. Hogyan függ a maximum helye a hőmérséklettől? Vezessük be az $x(\epsilon) = \frac{\epsilon}{kT}$ változót!

$$u(\epsilon) = (kT)^3 \frac{x^3}{e^x - 1}$$

Legyen

$$f(x(\epsilon)) = \frac{x^3}{e^x - 1}$$

Keressük a zérushelyet:

$$0 = \frac{du}{d\epsilon} = (kT)^3 f'(x) \cdot \frac{1}{kT}$$

$f'(x_0) = 0$ -ban van $f(x)$ maximuma:

$$x_0 = \frac{\epsilon_{\max}}{kT} \Rightarrow \epsilon_{\max} = x_0 kT$$

Ez a Wien-féle eltolódási törvény.

Ha minden állapotnak ugyanakkora ($\sim kT$) lenne a járuléka, akkor mivel ahogy $\vec{n}$ nő, úgy lesz több állapot, ezért ahogy $\vec{n}$ nő, egyre több energia jutna adott $\vec{n}$ -re.

Az ekvipartíció $\epsilon \ll kT$ -ig teljesül, afölött egy-egy szabadsági fok járuléka egyre kisebb lesz a teljes kisugárzott energiához. Ezért nem lesz a teljes energia végtelen, mint ami a klasszikus tárgyalásból kijön.

Állapotegyenletek

$$\ln Z(T, V) = -\frac{8\pi}{h^3 c^3} \cdot V \int_0^\infty d\epsilon \cdot \epsilon^2 \cdot \ln(1 - e^{-\beta\epsilon})$$

Kellemetlen integrál, nem is érdemes nekiállni kiszámolni. Dimenziója [energia]³, ezért $\sim (kT)^3$. Az integrál egy egy nagyságrendű, negatív szám.

$$\ln Z(T, V) = AV(kT)^3$$

ahol $A > 0$, és tartalmazza az integrált valamint az integrál előtti konstansokat. μ függés nincs, mert a fotonok száma a hőmérséklet által van meghatározva, mással nem lehet befolyásolni, és nem megmaradó mennyiség, ezért $\mu_{\text{foton}} = 0$.

A Boltzmann-faktorban, vagyis $e^{-\epsilon/kT} + \frac{\mu}{kT}N + \dots$ -ben a kitevőben a megmaradó mennyiségek szerepelnek megszorozva a hozzá tartozó Lagrange-szorzóval.

Vezessük le az állapotegyenleteket:

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} AV \beta^{-3} = -AV \cdot (-3) \cdot \beta^{-4} = 3AV(kT)^4$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = A(kT)^3$$

$$p = A(kT)^4$$

A nyomás meredeken nő a hőmérséklettel, csillagokban a fotongáz nyomása akadályozza meg a gravitációs összeomlást. Nemrelativisztikus magas hőmérsékletű gáz esetén:

$p = \frac{N}{V} kT$. Vagyis a fotongáz nyomása a sűrűségtől nem függ, de a hőmérséklettől nagyobb hatvánnyal.

Átírva belső energiára $U = \frac{3}{2} NkT$:

$$p = \frac{N}{V} kT = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

Fotonokra $\frac{U}{V} = 3A(kT)^4$:

$$p = A(kT)^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

A fotongáz egy bozongáz, két különbséggel:

1. $\mu = 0$, mert a fotonszám nem megmaradó mennyiség
2. nemrelativisztikus részecskék esetén $g(\epsilon) \sim \epsilon^{1/2}$, relativisztikus, $m = 0$ esetben $g(\epsilon) \sim \epsilon^2$