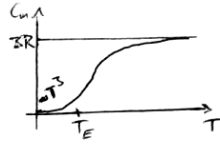


Ha $n=N_A$, akkor moláris $C (N_A \cdot k=R)$

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{T_E}{T} \ll 1, \text{ ahol } T_E \text{ az Einstein hőm}$$

$$C_m = 3R \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right) e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2} = \begin{cases} 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}} : T \ll T_E \\ 3R : T \gg T_E \end{cases}$$



Douloug-Petit szabály: $C_m=3R \rightarrow$ nem más, mint az ekvipartíció tétel alkalmazása

5. Mikroállapotok eloszlása, egyenlő valószínűségek elve.

1 mikroállapot m kvantumszámokkal jellemezhető
Adott állapotban való tartózkodás valószínűsége egy időpillanatban:

$$P_m = \frac{N_m}{N_0} = \left(\frac{\text{ahányszor } m \text{ - et felvett}}{\text{diszkrét időpontok száma}} \right) \xrightarrow{\text{normálva}} \sum_m N_m = N_0 \rightarrow \sum_m P_m = 1$$

Bármely fluktuáló mennyiségre: $\bar{A} = \sum_m \frac{N_m A_m}{N_0} = \sum_m P_m A_m$

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

Posztulátumok, zárt rsz-re (μ kanonikus rsz): $P_m = \text{állandó} = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}$

A kanonikus rsz. 1 mikroállapotához a hőtartály sok mikroállapotot tartalmaz.
Azonos energiához azonos valószínűségek tartozik: $E_m = E_m' \Rightarrow P_m = P_m'$

$$P_m \sim \Omega'(E_0 - E_m) \xrightarrow{\text{Taylor}} \ln P_m = \text{konst.} + \ln \Omega'(E_0 - E_m) \quad E_0 \gg E_m \quad \text{konst}' - E_m \frac{d \ln \Omega'}{dE} \Big|_{E'=E_0}$$

$P_m \sim e^{-\frac{E_m}{kT}}$ (arányosság a normálásból);

6. A klasszikus statisztikus fizika alapjai: a fázisér használata, a fáziscellák bevezetése, és egyértelmű megválasztásuk a kvantum statisztikus fizika határeseteként.

LSD. 3. tétel: $\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{h^r} \int dq_1 \dots dq_n \int dp_1 \dots dp_n e^{-\beta H}$

A fázis cellák klasszikusan: $H(q_1, \dots, p_1, \dots) < E + \delta E$

7. A kanonikus leírás mód.

Hőtartállyal kapcsolatban álló rsz. (N, T, V rögzített, E ingadozik)

Ált. állapot összeg: $z = \sum_m e^{-\beta E_m}$

Adott mikroállapotban tartózkodás valószínűsége: $P_m = \frac{1}{z} e^{-\frac{E_m}{kT}}$

Fundamentális egyenletek: $dU = TdS - pdV + \mu dN$
Szabad energia: $F = U - TS; dF = -SdT - pdV + \mu dN$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T};$$

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

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z; \quad c_v = \frac{\partial U}{\partial T}; \quad F = -kT \ln z$$

Ezekből Helmholtz-egyenlet: $F = U + T \frac{\partial F}{\partial T}$

$U(S) \rightarrow F(T)$ hőtartállyal kapcsolatban álló rsz. elnél

$$U_{\text{kanonikus}} = \bar{E} = \sum_m E_m \frac{e^{-\beta E_m}}{z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = kT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} \quad \left[\frac{1}{kT} = \beta \right]$$

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{1}{T} \left[\sum_m E_m P_m + kT \ln z \cdot \underbrace{\sum_m P_m}_{1} \right] = -k \sum_m \left[-\beta E_m - \ln z \right] P_m$$

Valamint: $\ln \frac{e^{-\beta E_m}}{z} = \ln P_m$; Ez utóbbiakból:

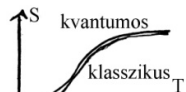
$$S = -k \sum_m P_m \cdot \ln P_m \Rightarrow \text{Az entrópia általános definíciója (klasszikusan)}$$

8. Az entrópia általános definíciója és pozitívítása. Magyarázat a klasszikus statisztikus fizikai entrópia esetleges negatív voltára.

$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ és $S = \frac{U - F}{T}$ az $F = U - TS$ egyenlet alapján

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_m E_m P_m = U \\ \sum_m P_m = 1 \end{array} \right\} \quad \text{ahol } \left\{ \begin{array}{l} kT \ln z = -F \\ \ln \left(\frac{e^{-\frac{E_m}{kT}}}{z} \right) = \ln P_m \end{array} \right.$$



A fentiek alapján tehát S legáltalánosabb definíciója (akármilyen rendszere igaz, nem csak kanonikusra):

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

Ez mikrokanonikus rendszernél:

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

(ii) Mivel $0 \leq P_m \leq 1 \rightarrow S \geq 0 \rightarrow$ ahol ez mégsem lesz igaz, ott a mikroállapotok diszkrét voltát valahogy elveszítjük.

P_m a termodinamikai mennyiségek időátlaga (egy rendszer állapotingadozásainak időátlaga). Általában: termodinamikai sokaság def.:

Ugyanazt a rendszert sokszor lemásolom és ugyanahhoz a hőtartályhoz kapcsolom t időpillanatban.

Ergodikus hipotézis: időátlagos és sokaság változattal ugyanaz jön ki. Ez nem mindig igaz (pl. a rendszer nem minden mikroállapotát járja be, vagy: forrásban lévő víz \rightarrow nem mindegy, hogy egy időpillanatban sokszor, majd átlagolva, vagy időátlagolva nézem).

9. A kanonikus tárgyalásmód alkalmazásai: (i) Einstein-modell, (ii) Klasszikus egyatomos ideális gáz, (iii) Független rotátorok rendszere, kétatomos ideális gáz, (iv) Paramágnesség elmélete, (v) Az ekvipartíció tétel általános bizonyítása.

Einstein-modell: $m \leftrightarrow \{n_1, n_2, n_3, \dots, n_N\}$; N : ahány tagú a rendszer.

$$M = \sum_{i=1}^N n_i : \text{nem rögzített. } E_m = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right)} = \zeta^N$$

$$\zeta = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega n} e^{-\frac{\beta \hbar\omega}{2}} = e^{-\frac{\beta \hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega n} \rightarrow \text{végtelen mértani sor:}$$

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

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \zeta^N = -NkT \ln \zeta = +NkT \ln \left[2 \text{ sh } \frac{\beta \hbar\omega}{2} \right] =$$

$$= F(T, N) = N \cdot f(T)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = Nk \left[-\ln \left(e^{\frac{\beta \hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar\omega}{2}} \right) - T \text{cth } \frac{\beta \hbar\omega}{2} \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{1}{kT} \right) \right] =$$

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

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

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \beta} = N \ln \left[2 \text{ sh } \frac{\beta \hbar\omega}{2} \right] = N \frac{\text{ch } \frac{\beta \hbar\omega}{2}}{\text{sh } \frac{\beta \hbar\omega}{2}} \frac{\hbar\omega}{2} \rightarrow N \frac{\hbar\omega}{2} = E_0$$

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

Ugyanezt kaptuk a mikrokanonikus eloszlásra is. A fenti jól mutatja, hogy a különböző tárgyalások termodinamikai limeszben egyenértékűek.

$U(T) \underset{T \gg T_E}{\approx} N \frac{kT}{2} = NkT \rightarrow$ A 2-es szorzó a kinetikus+”rugó” energiát jelöli. Ez csak magas hőmérsékleten igaz (ha klasszikusból kezdjük, minden T-re ez jön ki).

Klasszikus egyatomos ideális gáz:

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

$$\zeta = \frac{1}{h^3} \int d^3 q \int d^3 p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} =$$

$$= \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \right]^3 = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \beta^{-\frac{3}{2}}$$

Ahol: $\lambda_T \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \rightarrow$ termikus hullámhossz (gyakorlatilag arányos a

deBroglie hullámhosszal). Klasszikus közelítésnél: $\lambda_T \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow$ nagy

hőmérséklet és ritka gáz esetén (jobb oldal a részecskék átlagos távolságát adja).

$$U = - \frac{\partial \ln \zeta^N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \beta} = N \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{itt csak a kinetikus van, oszcillátornál } 6/2 NkT=3NkT).$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \zeta = -NkT \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right) = +NkT \ln \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} - NkT \ln V = F(T, N, V) \rightarrow \text{így a szabadenergia nem lesz extenzív}$$

De a szabadenergiának N-ben és V-ben is homogénnek kell lennie. Gibbs módosítása (az azonos részecskék megkülönböztethetősége miatt):

$$Z = \frac{1}{N!} \zeta^N \rightarrow \text{a belső energiát ez a változás nem befolyásolja.}$$

$$F = NkT \ln \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} - NkT \ln \left(\frac{V}{N} \right) - NkT = Nf \left(T, \frac{N}{V} \right)$$

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[- \ln \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} + \frac{3}{2} + 1 + \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right] = Ns \left(T, \frac{N}{V} \right)$$

Ha $\lambda_T \ll \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}$ vagy $\frac{N}{\lambda_T^3} \gg 1 \rightarrow$ akkor jó a klasszikus közelítés

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} = \frac{NkT}{V} \rightarrow pV = NkT$$

Magas hőmérsékleten a Fermi- és Bose-gáz hasonlóan viselkedik, alacsony hőmérsékleten viszont kettéágazik az entrópiagörbe.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = kT \left[\frac{3}{2} \ln \frac{h^3}{2\pi mkT} + \ln \left(\frac{N}{V} \right) \right] = \mu \left(\frac{T}{V}, T \right)$$

$$\mu = \begin{cases} kT \ln p + kT \left[- \ln kT + \frac{3}{2} \ln \frac{h^3}{2\pi mkT} \right] = kT \ln p + kT \phi(T) \\ kT \left[\ln \lambda_T^3 + \ln \frac{N}{V} \right] = kT \ln \left(\frac{\lambda_T^3}{V/N} \right) = kT \ln \frac{N}{\zeta} \end{cases}$$

S, μ abszolút határozott a QM alapján, a klasszikus termodinamikában van bennük egy határozatlan konstans.

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{\lambda_T^3}{V/N} \ll 1 \quad e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{\zeta}$$

Kétatomos gázok:

Rotátor: szimmetrikus, θ -val jellemezhető. $E_{\text{forg}} = \frac{1}{2\theta} L^2$, ahol θ a rotátor tehetetlenségi nyomatéka, L pedig az impulzusnyomaték (perdület).

Kvantumosan:

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{lm} \rightarrow \ell = 0, 1, \dots \in \mathbb{N}, m = -\ell, \dots, +\ell \rightarrow (2\ell+1 \text{ db érték})$$

m : az impulzusnyomaték egy komponensének sajátértéke.

$$L_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm} \rightarrow \text{a legnagyobb } m \text{ esetén is szöveget zár be az } x\text{-tengellyel.}$$

Egyrészecske állapotösszeg kiszámítása:

$$\zeta = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-\frac{1}{kT} \frac{1}{2\theta} \hbar^2 \ell(\ell+1)} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{T_f}{T} \ell(\ell+1)} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{T_f}{T} \ell(\ell+1)}, \text{ ahol}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\theta k} \equiv T_f \quad (\text{forgási hőm})$$

Nem geometriai sor, analitikusan nem lehet kiszámolni, csak programokkal. Innen két eset:

$$(i) \quad \frac{T_f}{T} \gg 1 : \zeta = 1 + 3e^{-2\frac{T_f}{T}} \quad (\text{csak } \ell=0 \text{ és } \ell=1 \text{ -et nézzük})$$

$$(ii) \quad \frac{T_f}{T} \ll 1 : x \equiv \sqrt{\frac{T_f}{T}} \ell \rightarrow \Delta x = \sqrt{\frac{T_f}{T}} \ll 1$$

$$\zeta = \sqrt{\frac{T}{T_f}} \sum_x \Delta x \left(2\sqrt{\frac{T}{T_f}} x + 1 \right) e^{-x^2 - \frac{T_f}{T} \sqrt{\frac{T}{T_f}}} \quad \text{és} \quad \frac{T_f}{T} \sqrt{\frac{T}{T_f}} = \sqrt{\frac{T_f}{T}}$$

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

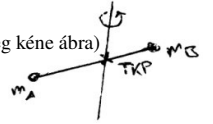
$$= 2 \frac{T}{T_f} \int_0^{\infty} dx e^{-x^2} x + \frac{\sqrt{\frac{T}{T_f}}}{\sqrt{\frac{T_f}{T}}} \int_0^{\infty} dx e^{-x^2} = \frac{T}{T_f} \rightarrow \zeta_{\text{klassz}} = \frac{T}{T_f} = \frac{1}{\beta k T_f}$$

elhanyagolható

Belső energia:

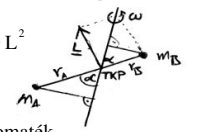
$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln \zeta_{\text{klassz}}}{\partial \beta} = N \frac{1}{\beta} = NkT \quad (\text{fázistérben két kvadratik tag - két ált. koord. - ezért nem a szokásos } f/2 NkT)$$

Kétatomos molekulákból álló ideális gáz: (ide viszont tényleg kéne ábra)
A: egyik atom, B: másik atom, TK: tömegközéppont.
(pillanatnyi forgástengellyel és pillanatnyi ω -val)



$$E = \frac{p_{TK}^2}{2(m_A + m_B)} + E_{\text{forg}}$$

$$E_{\text{forg}} = \frac{1}{2} [m_A (\ell_A \omega)^2 + m_B (\ell_B \omega)^2] = \frac{1}{2} [m_A r_A^2 \sin^2 \alpha + m_B r_B^2 \sin^2 \alpha] = \frac{1}{2} \omega^2 \sin^2 \alpha [m_A r_A^2 + m_B r_B^2] = \frac{1}{2\theta} (\theta \omega \sin \alpha)^2 = \frac{1}{2\theta} L^2$$



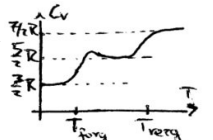
A fenti levezetés akkor igaz, ha a tömegközéppont a forgáspont és a θ a tömegközépponttól átmenő, a molekula tengelyére merőleges tengelyre vonatkozó tehetetlenségi nyomaték.

$$L = \theta \omega \rightarrow \underline{L} = \underline{\theta} \underline{\omega} = \theta \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \underline{L} = (\theta \omega_x, \theta \omega_y, 0), L^2 = \theta^2 (\omega_x^2 + \omega_y^2) = \frac{L^2}{\omega^2 \sin^2 \alpha}$$

$$\underline{\theta} = \begin{bmatrix} \theta & & \\ & \theta & \\ & & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \text{tehetetlenségi nyomaték tenzor (tengely irányú komponens 0)}$$

(Diagonális, ha szimmetrikus, mindig lesznek egymásra merőleges sajátvektorai \rightarrow ezeket kiválasztva főtengelytrafőzhatjuk.)

$$Z = \frac{1}{N!} \zeta^N \rightarrow \zeta = \zeta_{TK} \zeta_{\text{forg}} : \begin{cases} \zeta_{TK} = \frac{V}{h^3} [2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2} \\ \zeta_{\text{forg}} = \zeta_{\text{rot}} \equiv e^{-\beta E_{\text{forg}}(T)} \end{cases}$$



$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln (\zeta_{TK} + \zeta_{\text{forg}})}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT + N \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta f(T)] =$$

$$= \frac{3}{2} NkT + N \left[f(T) + \beta \frac{\partial f(T)}{\partial \beta} \right] \rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \rightarrow \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} dT$$

$$U = \frac{3}{2} NkT + N [f(T) - T f'(T)]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk + N [f'(T) - f'(T) - T f''(T)] = \frac{3}{2} Nk - \frac{a \text{ forgás járuléka}}{NT^2 f''(T)}$$

Paramágnesség elmélete (független, lokalizált mágneses momentumok külső mágneses térben):

A mágneses momentum a spin és a pályán keringés miatt mindig kapcsolatban áll az impulzusmomentummal.

J : atom teljes perdülete, L : pályamomentum, S : spin, $\vec{\mu} \sim \hbar \vec{J} \rightarrow$ me. nélküli.

$\underline{\mu} = \gamma \hbar \underline{J} \rightarrow \hbar \underline{J} : \text{impulzusmomentum, } \gamma = -\mu_B/g : \text{giromágneses faktor,}$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - S(S-1) - L(L+1)}{2J(J+1)} : \text{Landé-féle állandó (atom állapotáról)}$$

(infó), $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$: Bohr-magneton. Egy atomra: $E = -\underline{\mu} \cdot \underline{B} = g \mu_B \hbar J_z B = g \mu_B B J_z$

$$E_m = \sum_{i=1}^N g \mu_B \hbar B J_{zi}, \text{ ahol } J_z = -J, \dots, +J : 2J+1 \text{ állapot, ezek megadása a}$$

mikroállapotok megadása.

$$Z = \zeta^N \rightarrow \zeta = \sum_{J_z=-J}^{+J} e^{-\beta g \mu_B J_z} = \sum_{J_z=-J}^{+J} e^{(-x) J_z} = e^{xJ} \frac{e^{-x(2J+1)} - 1}{e^{-x} - 1} =$$

$$\frac{e^{-x(J+1)} - e^{xJ}}{e^{-x} - 1} = \frac{e^{-x(J+\frac{1}{2})} - e^{x(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{x}{2}} - e^{\frac{x}{2}}} = \frac{\text{sh} \left(J + \frac{1}{2} \right) x}{\text{sh} \frac{1}{2} x}$$

$$F = -NkT \ln \zeta = F(T, N, B) \rightarrow B \text{ intenzív, a mágneszettség az extenzív.}$$

$$\text{mágneszettség: } - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{NT} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = kT \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i \cdot \underline{B}} =$$

$$kT \sum_m \frac{e^{\beta \sum_{i=1}^N \mu_{iz}}}{Z} \left(\beta \sum_{i=1}^N \mu_{iz} \right)$$

Az első tag egy adott mikroállapot valószínűségét adja, a második pedig a mikroállapottól függ.

$$\text{A fenti levezetés folytatva: } = \sum_{i=1}^N \mu_{iz} \equiv VM, \text{ ahol } M \text{ a mágneszettség}$$

$$VM = kTN \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta = NkT \frac{\partial \ln \zeta}{\partial x} \frac{dx}{dB} =$$

$$NkT \frac{g \mu_B}{kT} \left[\text{cth} \left(\left(J + \frac{1}{2} \right) x \right) \left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \text{cth} \left(\frac{x}{2} \right) \right]$$

Telítettségi mágnesszettség (ha minden momentum egy irányban áll):

$$VM = N g \mu_B J \left[\frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} Jx \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \left(\frac{1}{2J} Jx \right) \right] \rightarrow N g \mu_B J = VM_{\text{telítettségi}}$$

Brillouin - függvény $\equiv B_J (K)$

$$B_J(y) = \begin{cases} \frac{1}{3} \frac{2J+1}{2J} \frac{2J+1}{2J} y - \frac{1}{3} \frac{1}{2J} \frac{1}{2J} y + \dots = \\ = \frac{1}{3} \frac{y}{4J^2} ((2J+1)^2 - 1) = \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} y : y \rightarrow 0 \\ \frac{2J+1}{2} J - \frac{1}{2J} = 1 : y \rightarrow \infty \end{cases}$$

$$M = M_{\text{telítettségi}} + B_J \left(J \frac{g \mu_B}{kT} B \right)$$

Mágneses szuszceptibilitás: $\mu_0 M = \chi B : B \rightarrow 0$

$$M = \left(\frac{N}{V} \right) g \mu_B J \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} J \frac{g \mu_B}{kT} B \rightarrow \text{paramágneses anyagokra jellemző}$$

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{N}{V} \right) \left(g \mu_B \right)^2 \frac{J+1}{3} \frac{1}{kT} J = \mu_0 \frac{C}{T}, \text{ ahol } C \text{ a Curie-állanód, és a } \chi \sim \frac{1}{T} \rightarrow$$

Curie-törvény

Az ekvipartíció tétel általános bizonyítása:

Szabadsági fok: az energiában kvadrátikus tag.

$E = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = aq_i^2 + H'$ Ilyen alakú legyen a Hamilton-fv., H' nem függ q_i -től.

$$\text{Ekkor: } \overline{aq_i^2} = \frac{1}{2} kT$$

Bizonyítás:

$$\overline{aq_i^2} = \frac{\int \dots \int dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f aq_i^2 e^{-\beta H(\dots)}}{\int \dots \int dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f e^{-\beta H(\dots)}} \rightarrow \text{szeparálható: } e^{-\beta aq_i^2} e^{-\beta H(\dots)}$$

$$q_i \text{ szerint kiintegrálva: } \frac{\int \dots \int dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f aq_i^2 e^{-\beta H(\dots)} \int dq_i aq_i^2 e^{-\beta aq_i^2}}{\int \dots \int dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f e^{-\beta H(\dots)} \int dq_i e^{-\beta aq_i^2}}$$

$$\text{És tudjuk, hogy: } \int_{-\infty}^{\infty} dq_i e^{-\beta aq_i^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}}$$

$$\text{Így: } \overline{aq_i^2} = \partial \beta \ln \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}} = \partial \beta \frac{1}{2} \left[\ln \frac{\pi}{a} - \ln \beta \right] = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \quad (q.e.d.)$$

pl.: $H=U=3NkT \rightarrow C_m=3N - \text{Dulong-Petit szabály}$

$$-2 \text{ atomos molekula: } U = \frac{1}{2} kT (3+2) + \frac{kT}{2} \\ (3 \text{ térbeli} + 2 \text{ forgási irány} + 1 \text{ rezgés})$$

$$-n \text{ atomos molekula: } U = \frac{1}{2} kT (3+3) + (3n-6) kT \\ (3 \text{ térbeli} + 3 \text{ forgás irány} + 3n-6 \text{ rezgés})$$

(Vigyázat! Kivéve, ha lineáris molekula, ekkor csak 2 forgási szabadsági foka van!)

10. Azonos, független és megkülönböztethető objektumok statisztikája: Maxwell-Boltzmann eloszlás. (Például: atomok energiaszintjeinek betöltöttsége.)

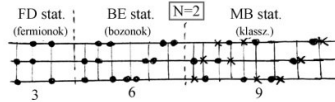
(1. tételből fundamentális egyenletek, és ezekből):

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln z = \begin{cases} -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \zeta^N = -kT \ln \zeta & \text{Einstein oszc} \\ -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \left(\frac{1}{N!} \zeta^N \right) \stackrel{\text{Stirling}}{=} & (\text{klassz id gáz}) \end{cases}$$

$$= -kT \frac{\partial}{\partial N} [N \ln \zeta - N (\ln N - 1)] = -kT (\ln \zeta - \ln N - 1 + 1) = -kT \ln \frac{\zeta}{N}$$

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \begin{cases} \frac{1}{\zeta} \rightarrow \text{Einstein oszc} \\ \frac{N}{\zeta} \rightarrow \text{klassz id gáz} \end{cases} \Rightarrow \overline{N_s} = \begin{cases} N e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \rightarrow \text{Einstein oszc} \\ e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \rightarrow \text{klassz id gáz} \end{cases}$$

11. Betöltésszám reprezentáció. Ennek segítségével az azonos, független és megkülönböztethető részecskékből álló rendszerek (Einstein-modell, klasszikus ideális gáz) kanonikus állapotösszegének reprodukálása.



Kcsk. mentes rsz.ek: a rsz H operátora előáll az egyrészesce H operátorok összegeként.

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

- Fermi-Dirac: antiszimmetrikus hullámfüggvény $[\Psi(\dots \rightleftharpoons \dots) = -\Psi(\dots)]$
- Bose-Einstein: szimmetrikus hullámfüggvény
- Maxwell-Boltzmann: „klasszikus” \rightleftharpoons szorzat hullámfv. (nem szimm. $1/N!$ kell)

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_{n_i}(x_i)$$

Ált. ha megkülönböztethetők, akkor nem kell az $1/N!$

$z = \zeta^N \rightarrow$ magas hőmérsékleten, és klasszikus megkülönböztethető rsz.eknél MB. A hullámfüggvény szorzat alakba írható, nincs kölcsönhatás!

Mikroállapotok $\rightarrow \underline{m} : \{N_s\}$ (+ számozás - megadja, mennyi részecske van a sorszámozott Energia állapotokban (1 részecske állapotok: s)

($\{N_s\}$ - betöltési konfiguráció); $\sum_s N_s = N$ - rögzített; $\sum_s \epsilon_s N_s = E_m$

$$\text{tetszőleges mennyiség átlaga: } \overline{A} = \sum_{\{N_s\}} \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} A$$

$$z = \sum_{\underline{m}} e^{-\beta E_m} = \sum_{\{N_s\}} \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} \underbrace{e^{-\beta \sum_s \epsilon_s N_s}}_{\prod_s (e^{-\beta \epsilon_s})^{N_s}} = \left[\frac{e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + \dots}{1 \text{ részecske állapotösszeg}} \right]^N = \zeta^N$$

$$z = \begin{cases} \zeta^N & \text{Einstein oszc.} \\ \frac{1}{N!} \zeta^N & \text{klassz. id. gáz} \end{cases}$$

Termodin. mennyiségek $\overline{N_s}$ -ből! $\overline{N_s} = \frac{1}{z} \sum_{\underline{m}} N_s e^{-\beta \sum_s \epsilon_s N_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln z$

$$\text{MB: } \overline{N_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \frac{1}{N!} \zeta^N = -\frac{1}{\beta} N \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} [e^{-\beta \epsilon_0} + \dots + e^{-\beta \epsilon_s}] =$$

$$-\frac{1}{\beta} N \frac{1}{\zeta} e^{-\beta \epsilon_s} (-\beta) = \frac{N}{\zeta} \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{e^{-\beta \epsilon_s}} \rightarrow \text{MB eloszlás (tetszőleges monohullámfv.re)}$$

12. Az egyrészesce állapotok átlagos betöltöttsége ez utóbbi rendszerek esetén: Maxwell-Boltzmann statisztika. Alkalmazás: Maxwell-féle sebesség-eloszlás.

(10-es tétellel lehet tulajdonképp kezdeni)

$f_M(p) dp : [p, p+dp] \rightarrow$ molekulák átlagos száma az adott intervallumban

$$f_M(p) = C_{\text{const}} 4\pi p^2 dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

$$N = \int_0^{\infty} dp f_M(p) = C \int_0^{\infty} dp 4\pi p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \stackrel{\text{Gauss}}{=} C (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow C = \frac{N}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\hookrightarrow f_M(p) = N \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 \rightarrow \text{deriválás (szélső érték keresés):}$$

$$2pe^{-\frac{p^2}{2mkT}} - p^2 \frac{p}{mkT} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = 0 \Rightarrow \tilde{p}^2 = 2mkT \Rightarrow \tilde{p} = \sqrt{2mkT} \Rightarrow \tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

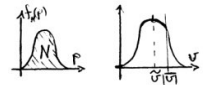
$$\overline{|p|^n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (2mkT)^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) \stackrel{n=1}{\Rightarrow} \overline{|p|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (2mkT)^{\frac{1}{2}} \text{ és } \overline{|v|} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Az eloszlás maximuma: $\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$$\text{Sebesség szórás négyzete: } \sigma^2 = \overline{v^2} - \overline{v}^2 = \overline{v^2} \left(\frac{3}{2} - \frac{4}{\pi} \right)$$

$$\text{Kinetikus energia várható értéke: } \overline{E} = \frac{3}{2} kT$$

$$\text{Kinetikus energia szórása: } \sigma_E = \sqrt{\frac{3}{2}} kT$$



Ha nem szimmetrikus a függvény, akkor $\tilde{v} \neq \overline{v}$

$$\tilde{v} \sim \sqrt{\frac{kT}{m}} \Leftrightarrow \Delta v \sim \sqrt{\frac{kT}{m}} \Rightarrow \text{ugyanakkora nagyságrendűek}$$

Nem igaz, hogy minden atomnak uakkor a sebessége:

$$\overline{N_s} = \frac{N}{\zeta} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \left(\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \rightarrow \text{termikus hullámh.} \right)$$

$$n(\underline{r}, \underline{p}) d^3 r d^3 p = \overline{N_s} \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d^3 r d^3 p$$

$$f_M(p) = \int \frac{d^3 r}{V} \cdot n(\underline{r}, \underline{p}) 4\pi p^2; (n \rightarrow \text{„a klasszikus, cellás leírása } N_s\text{-nak”})$$

13. A betöltésszám reprezentáció kanonikus alkalmazásának nehézségei azonos, független és megkülönböztethetetlen részecskékből álló rendszerek esetén. A Fermi ill. Bose típusú ideális gázok mikroállapotainak a jellemzése a hullámfüggvények szintjén.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i \quad \left(p_{1,1} : \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_2} + U(r_2) \right)$$

Hullámfv. szimmetriák: - Bose típusú: egész spinű részecskék → szimmetrikus Ψ két részecske felcserélésére (pl. He^4 , fonon)
- Fermi típusú: feles spinű részecskék → antiszim. Ψ

Ideális Bode gáz:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \Psi_0(r_1) \Psi_0(r_2) \Psi_1(r_3) + \Psi_0(r_1) \Psi_0(r_3) \Psi_1(r_2) + \Psi_0(r_2) \Psi_0(r_3) \Psi_1(r_1)$$

Pl.: N=3 eset:

↳ Megkülönböztethetetlen részecskék, nem lehet őket megszámozni!
↳ Ideális gáz, mert egyrészecske hullámfüggvényekből van összerakva.

Betöltésszám reprezentáció: $\{N_s\}: \{2, 1, 0, \dots\} \equiv \underline{m}$

$$\sum_s N_s = N; \quad \sum_s \epsilon_s N_s = E_m$$

1 állapot energiája: (ezt nem befolyásolja aszimmetrizálás)

$$\hat{H}\Psi = \left(\sum_i \hat{H}_i \right) \Psi = \sum_i H_i (\Psi_{001} + \Psi_{001} + \Psi_{001}) = \sum_i \left(\frac{2\epsilon_0 + \epsilon_1}{E_m} \right) \Psi_i$$

Állapotösszeg: $z = \sum_m e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s \epsilon_s} = \sum_{\{N_s\}} e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s \epsilon_s} \rightarrow$ baj: nem lehet ζ^N alakba írni

→ Nincs meg a szükséges kombinatorikai faktor
→ A statisztika (Fermi-Bose) effektív kölcsönhatást eredményez

Ideális Fermi gáz: 1 vagy 0 golyó → Pauli-elv! (különben uaz a probléma lenne)
Kölcsönhatás mentes rendszer hullámfüggvénye: (Slater-det)

$$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \begin{vmatrix} \Psi_0(r_1) & \Psi_0(r_2) & \Psi_0(r_3) \\ \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \Psi_1(r_3) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \Psi_2(r_3) \end{vmatrix}$$

Pauli-elv nélkül a det 2 sora megegyezne, és 0 lenne a hullámfüggvény

Gyakról:

$$\epsilon_s = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (k^2 + l^2 + m^2)$$

Egyrészecske állapotösszeg:

$$\zeta = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} = \sum_{\{k,l,m\}} e^{-\frac{1}{kT} \frac{\hbar^2}{8mL^2} (k^2 + l^2 + m^2)} = \dots = L^3 \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}$$

L: a vizsgált kocka alakú tér élhossza

$$\zeta = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} \stackrel{\text{termind.}}{\lim} \int_0^\infty dV \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \stackrel{x = \frac{\epsilon}{kT}}{=} \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = V \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} = \zeta$$

14. A nagykanonikus tárgyalás általános jellemzői

Nagykanonikus rendszer (sokaság): E és N is fluktuálhat, V, T, μ van rögzítve.
Mikroállapotok valószínűsége:

$$P_m \sim e^{-\frac{1}{kT} (E_m - \mu N)} \rightarrow P_m = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{kT} (E_m - \mu N)} \quad \sum_m P_m = 1$$

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^\infty \sum_m e^{-\frac{1}{kT} (E_m - \mu N)} = \sum_{N=0}^\infty \left(e^{\frac{1}{kT} \mu} \right)^N \sum_m e^{-\frac{1}{kT} E_m} = Z(T, V, N)$$

ahol Z a kanonikus állapotösszeg.

Bevezetjük a nagykanonikus potenciált (ezek a Legendre-trafó definíció egyenletei is):

$$\begin{cases} \Phi(V, T, \mu) = F - \mu N \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \mu \end{cases}; \text{ Inverz Legendre-trafó: } \begin{cases} F = \Phi + \mu N \\ N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \end{cases}$$

És:

$$d\Phi = dF - d(\mu N) = -SdT - pdV + \mu dN - \mu dN - N d\mu = -SdT - pdV - N d\mu$$

$$\text{Ezek alapján: } - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = S, \quad - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = p, \quad - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = N$$

Φ extenzív, p is: arányosak: $\Phi = pV$ (ez az 1ik Euler összefüggés, de nem fundamentális) (Gibbs-féle szabadenergia: $G = \mu N$))

Entrópia származtatása (az általános képlet alapján):

$$S = -k \sum_m P_m \ln P_m = -k \sum_m \frac{e^{-\frac{1}{kT} (E_m - \mu N)}}{\tilde{Z}} \ln \frac{e^{-\frac{1}{kT} (E_m - \mu N)}}{\tilde{Z}} = k \ln \tilde{Z} \sum_m P_m - \sum_m P_m \left[-\frac{1}{kT} (E_m - \mu N) \right] = k \ln \tilde{Z} + \frac{1}{T} [\bar{E} - \mu \bar{N}] = S$$

$$-kT \ln \tilde{Z} = -TS + \bar{E} - \mu \bar{N} = \Phi \text{ Ez már fundamentális!}$$

15. A Fermi-Dirac és a Bose-Einstein statisztikák származtatása a nagykanonikus leírásban.

Elsődleges mennyiség kiszámítása:

$$\sum_m \dots = \begin{cases} \sum_{N_0=0}^1 \sum_{N_1=0}^1 \dots \sum_{N_s=0}^1 \dots \text{ Fermi} \\ \sum_{N_0=0}^\infty \sum_{N_1=0}^\infty \dots \sum_{N_s=0}^\infty \dots \text{ Bose} \end{cases}$$

$$\bar{N}_s = -kT \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \epsilon_s} = -kT \frac{1}{Z} \sum_m \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s (\epsilon_s - \mu)} = -kT \frac{1}{Z} - \frac{1}{kT} N_s e^{-\dots}$$

$$= \sum_m N_s P_m = \bar{N}_s$$

$$\tilde{Z} = \begin{cases} \sum_{N_0=0}^1 \dots e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s (\epsilon_s - \mu)} \text{ Fermi} \\ \sum_{N_0=0}^\infty \dots e^{-\frac{1}{kT} \sum_s N_s (\epsilon_s - \mu)} \text{ Bose} \end{cases}$$

$$\text{Írjuk át produktummá: } \tilde{Z} = \begin{cases} \prod_s \left[1 + e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \right] \text{ Fermi} \\ \prod_s \left[\frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)}} \right] \text{ Bose} \end{cases}$$

$$\ln \tilde{Z} = \pm \sum_s \ln \left[1 \pm e^{-\beta (\epsilon_s - \mu)} \right]$$

(\pm és \mp jelölések: a felső mindig FD, az alsó BE statisztikát jelent)

$$\bar{N}_s = -kT \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \tilde{Z} = -kT \left\{ \pm \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \left[1 \pm e^{-\beta (\epsilon_s - \mu)} \right] \right\} =$$

$$-kT \pm \left(\pm e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \right) \frac{-\frac{1}{kT}}{1 \pm e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)}} = \frac{e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \pm 1} = \bar{N}_s$$

Továbbra is a + a Fermi, a - a Bose-gázra vonatkozik.

$$\tilde{Z} \text{ Vig } e^{-\dots}, \bar{N}_s \text{ Vig } e^{+\dots}$$

$$\text{MB-re az } \bar{N}_s = e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)}$$

16. A termodinamikai mennyiségek számolása az egyrészecske állapot eloszlás-függvénye alapján. Az egyrészecske állapotsűrűség-függvény meghatározása

$U = \bar{E} = \sum_s \bar{N}_s \epsilon_s$ és $\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s \rightarrow \bar{N}_s$: betöltöttségi szinte, s: egyrészecske-állapotok. Az eloszlásfv-ek elektronra és fotonra ugyanúgy néznek ki, csak az egyrészecske-állapotösszeg különbözik.

$$N_s = \begin{cases} e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} & \bar{N} (V, T, \mu) \rightarrow \mu \left(\frac{\bar{N}}{V}, T \right) \\ \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \pm 1} \begin{cases} + \rightarrow \text{FD} \\ - \rightarrow \text{BE} \end{cases} & U (T, N, \mu) \rightarrow U (T, N, V) \end{cases}$$

$$p \left(\frac{N}{V}, T \right) \rightarrow \text{állapotegyenlet.}$$

$$-pV = \Phi = -kT \ln \tilde{Z} = \mp kT \sum_s \ln \left[1 \pm e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_s - \mu)} \right], p(T, \mu)\text{-be behelyettesítjük}$$

a $\mu(N/V, T)$ kifejezést: $p(N/V, T) \rightarrow$ állapotegyenlet.

Állapotsűrűség-fv.: hány állapot van p és p+dp között?

Azon s részecskeállapotok, melyekhez tartozó impulzus abszolút értéke p és p+dp közé esik:

$$\frac{\Gamma(p)}{h^3} = \frac{V 4\pi p^3}{h^3} < p: \text{ Ezek a p-nél viszont ez csak nulla spinű részecskékre igaz.}$$

Spindegeneráció: $g = (2s+1)$. A jó képlet:

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

($\tilde{\rho}$: impulzustérbeli állapotsűrűség). Ez mindenre igaz (fotogáz, nemrel. eset stb.)

$$\epsilon = \begin{cases} \frac{p^2}{2m} & \text{nemrelativisztikus eset} \\ cp & \text{ultrarelativisztikus eset} \rightarrow d\epsilon = c dp \end{cases}$$

$\tilde{\rho}(p) dp = \rho(\epsilon) d\epsilon$
relativisztikus eset:
 $\rho(\epsilon) = \frac{1}{m} p dp \rightarrow g \frac{V 4\pi}{h^3} m d\epsilon \sqrt{2m} \sqrt{\epsilon} = g V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \rightarrow$
 $\rho(\epsilon) = g V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}$
nemrelativisztikus eset:
 $\rho(\epsilon) = \frac{g V 4\pi}{h^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{c^3} \rightarrow \rho(\epsilon) = g V \frac{4\pi}{(hc)^3} \epsilon^2$

A fenti utolsó képlet fotongázra érvényes, de nagysebességű részecskékre közelítőleg alkalmazható.

Tétel: $\rho(\epsilon) \sim \epsilon^\ell \rightarrow pV = \frac{1}{\ell+1} U$

17. Összefüggés (statistikától független) a pV és U között.

$\rho(\epsilon) \sim \epsilon^\ell$ akkor lehet, ha E és p között is hatvány összefüggés van.

$\rho(\epsilon) \sim \epsilon^\ell$ (l nem feltétlenül egész!) $\rightarrow pV = \frac{1}{\ell+1} U$

tétel: $\begin{cases} \ell = 2: pV = \frac{1}{3} U \text{ (rel. eset)} \\ \ell = \frac{1}{2}: pV = \frac{2}{3} U \text{ (nemrel. eset)} \end{cases}$

A nemrelativisztikus eset általában igaz alacsony (nulla) hőmérsékletre. Klasszikus ideális gáznál az ekvipartíció alapján is belátható:

$pV = NkT$ és $U = \frac{3}{2} NkT$

Alacsony hőmérsékleten nincs ekvipartíció, ideális gázokra ez mégis igaz. Bizonyítás:

$\rho(\epsilon) \sim \epsilon^\ell \rightarrow [\epsilon \rho(\epsilon)]' = [\epsilon c \epsilon^\ell]' = 1 \cdot c \cdot \epsilon^\ell + \epsilon \cdot c \cdot \ell \epsilon^{\ell-1} = (1 + \ell) c \epsilon^\ell \rightarrow$

$\rho(\epsilon) = \frac{[\epsilon \rho(\epsilon)]}{\ell + 1}$

$-pV = \phi = \mp kT \sum_s \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]$ ebből: $\sum \rightarrow \int \rho(\epsilon) d\epsilon \dots$

$\int f' g = [fg]_0^\infty - \int f g'$

$\frac{pV}{kT} = \pm \int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon) \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] = \pm \frac{1}{\ell + 1} \int_0^\infty d\epsilon [\epsilon \rho(\epsilon)]' \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]$

$[\epsilon \rho(\epsilon) \ln \dots]_0^\infty = 0$ (mindkét határon)

$\frac{pV}{kT} = \frac{1}{\ell + 1} \beta \int_0^\infty d\epsilon \cdot \epsilon \cdot \rho(\epsilon) \frac{e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}} = \frac{1}{\ell + 1} \beta \int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} =$

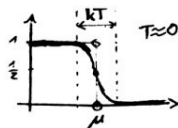
$= \beta \frac{1}{\ell + 1} \sum_s \epsilon_s \bar{N}_s = \frac{\beta}{\ell + 1} U$

18. Degenerált Fermi ideális gáz. A Fermi-energia fogalma.

A fémekben az elektronok Fermi-rendszernek tekinthetők (1/2 spin \rightarrow FD statistika). Tekinthejük-e ideális gáznak? (Taszítják egymást, de a pozitív háttér leárnnyékolja a Coulomb-kcs-h-t - nem teljesen, de rövid lesz a hatótávolsága, illetve ha elég sűrűn vannak, teljesen elhanyagolható.) A Coulomb-taszítást az elektron Bohr-sugarával kell összemérni, ha nagyjából megegyeznek, jó a közelítés. De! Nem klasszikus közelítés (hanem kvantum), mert ha az lenne, az elektronok is adnának járulékot pl. a hőkapacitáshoz.

T=0, kölcsönhatásmentes elektron-gáz (szobahőmérsékleten az elektron-gáz kb. 0°K-os az elektron kis tömege miatt):

$f_{FD}(\epsilon) = \bar{N}_s = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}(\epsilon_s - \mu)} + 1} = \begin{cases} 0: \epsilon > \mu \\ \frac{1}{2}: \epsilon = \mu \\ 1: \epsilon < \mu \end{cases}$



$\mu(T, \frac{\bar{N}}{V}) \rightarrow \mu_0(T=0, \frac{\bar{N}}{V}) \equiv E_F$

a kémiai potenciál nulla hőmérsékleten: Fermi-nívó ill. Fermi-energia. $\mu = \epsilon$ -nál és T=0-nál E_F . Csak az $\epsilon_i < E_F$ állapotok vannak betöltve.

$\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s = \int_0^{E_F} d\epsilon \rho(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) \stackrel{T=0}{=} \int_0^{E_F} d\epsilon \rho(\epsilon) \cdot 1 = 2V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} d\epsilon \sqrt{\epsilon}$

$\int_0^{E_F} d\epsilon \sqrt{\epsilon} = \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} \rightarrow \bar{N} = \frac{8\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}$

$E_F^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{\bar{N}}{V}\right) \frac{3}{8\pi} \frac{h^3}{(2m)^{\frac{3}{2}}} \rightarrow E_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$: Ez minden 1/2-ed spinűre

érvényes (pl. H³ gázra - ha lenne, de olyan nincs.)

Elektronok a fémekben: degenerált Fermi-gáz. (az e⁻oknak a szobahő alacsony)

$kT_F \equiv E_F$ $k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}$: T_F: Fermi-hőmérséklet, k_F: Fermi-hullámszám.

$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$ $p = \hbar k \leftrightarrow \lambda = \frac{h}{p}$, $p = \frac{h}{\lambda} \rightarrow E_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$kT \ll E_F \leftrightarrow T \ll T_F$

Degenerált Fermi-gáz abban az esetben, ha: $\begin{cases} T \text{ kicsi} \\ \frac{\bar{N}}{V} \text{ nagy} \end{cases}$

Fermi-hőmérséklet fémekben lévő elektronokra:

$T_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$ $m = \begin{cases} 3,0 \text{ AU} = 5,1 \cdot 10^{-20} \text{ kg: He}^3 \\ 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} : \text{elektron} \end{cases}$

$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{1 \text{ dm}^3} = 6 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3} \rightarrow$ jobb becslés: $\frac{\bar{N}}{V} = 10^{28} - 10^{29} \text{ m}^{-3}$

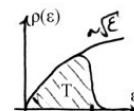
$T_F = \begin{cases} 5,53 \text{ K} \rightarrow \text{He}^3 \\ 2,57 \cdot 10^3 \text{ K} \rightarrow \text{elektron} \end{cases}$

19. Szilárdtestek sávos elektronszerkezete. Sajátvezetésű félvezetők vizsgálata.

A háttér leírása alapján:

- Homogén pozitív háttér: $T = \int d\epsilon \rho(\epsilon) f_{FD}(\epsilon)$

$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$; közelítés: $\frac{\bar{N}}{V} \rightarrow \infty$; $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \ll r_{\text{Bohr}}$



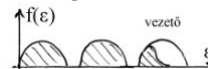
A háttér leárnnyékolja a Coulomb-taszítást \rightarrow Szabad e⁻ felhő

- Inhomogén háttér: (kristály)rácspontokba rendeződés \rightarrow periodikus háttér \rightarrow Szilárd test e⁻ elmélete

Ha az utolsó sáv be van töltve, akkor nem vezető, és ha $E_{\text{Gap}} \gg kT$, akkor szigetelő is.

- Vezetési sáv: az utolsó, nem teljesen betöltött sáv

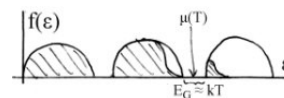
- Vegyérték sáv: az utolsó betöltött sáv



Sajátvezetésű félvezető:

$E_{\text{Gap}} \approx kT$; $\mu_0 = E_F$ a Gap közepén

$T = 0$: $\bar{N} = \sum_j 1$



T > 0:

$\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} + \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} = \bar{N} \sum_j \left[\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} - 1 \right] + \sum_i \dots$

(A szumma előtti v és a belüli -1 a T = 0 eset miatt kiejtik egymást)

Az 1. szumma átalakítása: $\left[\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} - 1 \right] = - \frac{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} = \frac{-1}{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1}$

\bar{N} - nel egyszerűsítve, és átrendezve: $\sum_j \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$
 $= \bar{N}_v$ (lyukak száma) $= \bar{N}_c$ (elektronok száma)

Ellentétes ϵ és μ előjel az elektronokhoz képest.

$\epsilon_i = E_0 + E_G + \frac{p^2}{2m_e}$; $\epsilon_j = E_0 - \frac{p^2}{2m_h}$, ahol m-e effektív tömegek, és nem feltétlen

egyenlőek! Elektronok száma:

$\bar{N}_c = \int_{E_0 + E_G}^\infty d\epsilon \rho_c(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(E_0 + E_G + \frac{p^2}{2m_e} - \mu)} + 1}$, ahol

$\rho_c(\epsilon) = 2 \frac{2\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon - E_0 - E_G} V$

Alacsony hőmérsékleten +1 elhanyagolható az exp mellett! Így:

$\frac{\bar{N}_c}{V} \approx \frac{4\pi}{h^3} \int_{E_0 + E_G}^\infty (2m_e)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_0 + E_G + \frac{p^2}{2m_e} - \mu)} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon - E_0 - E_G}{\epsilon' = p^2/2m_e}} d\epsilon =$

$= \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\epsilon' \sqrt{\epsilon'} e^{-\beta(\epsilon' + E_0 + E_G - \mu)} = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_0 + E_G - \mu)} \int_0^\infty d\epsilon' \sqrt{\epsilon'} e^{-\beta \epsilon'}$

$= \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_0 + E_G - \mu)} (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{2} = \frac{2}{h^3} (2m_e \pi kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_0 + E_G - \mu)} = \frac{\bar{N}_c}{V}$

Lyukak száma hasonlóan:

$\bar{N}_h = \int_0^{E_0} d\epsilon \rho_h(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} + 1} = -2V \frac{2\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} \int_{E_0}^0 d\epsilon \sqrt{\frac{E_0 - \epsilon}{\epsilon' = \mu - \epsilon}} e^{-\beta(\mu - \epsilon)} =$

$$= \left[-2V \frac{2\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-\beta(\mu - E_0)} e^{-\beta x} = \dots \right] e^{-\beta(\mu - E_0)} \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-\beta x} =$$

$$= V \frac{2}{h^3} (2\pi m_h kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(\mu - E_0)} = \bar{N}_h = \bar{N}_e \Rightarrow \text{egyszerősítések után:}$$

$$m_h^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(\mu - E_0)} = m_e^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_0 - \mu + E_G)} \Rightarrow e^{\beta E_G} = e^{2\beta(\mu - E_0)} \left(\frac{m_e}{m_h} \right)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \text{logaritmizálás után:}$$

$$\beta E_G = 2\beta(\mu - E_0) + \frac{3}{2} \ln \frac{m_e}{m_h} \Rightarrow \mu - E_0 = \frac{1}{2} E_G - \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_e}{m_h}$$

20. A fotongáz statisztikus fizikája.

Fotont keltő és elnyelő fal T hőmérsékleten (sugároz)
 $\epsilon = cp$ – ultrarelativistikus eset $\rightarrow \rho(\epsilon) = \otimes V \frac{4\pi}{h^3 c^3} \epsilon^2$, ahol \otimes a degeneráció: $2s+1$ (s=1 esetén 3 lenne, de a mozgás és a spin nem függetlenek, és 1 nem tud megvalósulni, szóval \otimes 2-vel lesz egyenlő!)
 Állapotegyenlet: $pV = \frac{1}{3} U$

A fotonokat nem lehet bezárni, mert kölcsönhatnak a fállal – és 0 foton se lehet benn, ha T hőmérsékletű a fal \rightarrow mindig kialakul vmi átlagos fotonszám a hőmérséklettől függően (spontán).
 Egyensúlyban az átlagos fotonszám (\bar{N}) fluktuál.
 $\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \mu = 0 \Rightarrow \bar{N}$ meghatározható; E eloszlása \rightarrow
 $d\bar{N} = \rho(\epsilon) d\epsilon \cdot \epsilon \cdot \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}$ (Bose-Einstein stat.)
 $U = \int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \stackrel{\rho(\epsilon)}{\text{fentről}} V \frac{8\pi}{(hc)^3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \stackrel{\beta\epsilon = x}{=} =$
 $= (kT)^4 V \frac{8\pi}{(hc)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \sim VT^4 \rightarrow$ Stefan-Boltzmann törv. (feketetest sug.)

Fotongáz nyomása: $pV = \frac{1}{3} U \rightarrow p \sim T^4$
 Adiabatikus folyamat: $F: -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \Rightarrow F = -pV$
 $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial pV}{\partial T} \sim VT^3 \Rightarrow S = \text{áll} \rightarrow VT^3 = \text{áll} \rightarrow Vp^{\frac{3}{4}} = \text{áll} \rightarrow pV^{\frac{4}{3}} = \text{áll}$
 Adiabata \leftarrow
 $p \sim \frac{1}{V^{\frac{3}{4}}}$; de $\kappa \neq \frac{C_p}{C_v}$

21. Bose típusú ideális gáz, Bose-Einstein kondenzáció.

A foton gáz Bose rendszer (Spec eset)! (Ide jöhet a 20. tétel is?!)
 $\mu \leq 0$ lehet csak, különben ha pozitív lenne, akkor az alapállapotban ahol $\epsilon_s = 0$ ott a betöltési szám N_s negatív lenne. Ennek megfelelően jön a görbe (T, μ) $-\infty$ -ből. Így a fázisátalakulás pillanatában (T_C -nél) $\mu = 0$ (és minden kisebb hőmérsékletre is). Tehát μ –folytonos, μ' -nek ugrása van. [$T = \infty \rightarrow \mu = -\infty$; $T = [0, T_C] \rightarrow \mu = 0$]

$T_C \rightarrow$ Bose kondenzációs hőmérséklet, magas hőmérsékleten $T^{-\frac{3}{2}}$ -es klasszikus közelítés.
 $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$
 $\lambda_T^3 \sim T^{-\frac{3}{2}}$

Fermi eloszlás esetén: $\mu(T \rightarrow 0) = E_F > 0$
 Bose kondenzáció:
 Bose gázban T_C -nál a 0 energiájú állapot betöltöttsége ∞ (valójában makroszkopikusan betöltött lesz az egyrészecske állapot) ($\epsilon=0$ és $u=0$; $N \rightarrow \infty$ betöltöttség)

$\epsilon = 0$ esetben N_A nagyságrendű betöltöttség: $\bar{N}_{s=0} = \alpha \cdot N$ ($T_C \rightarrow 0$; $\alpha: 0 \rightarrow 1$)

Állapotegyenlet (újra): $pV = \pm kT \sum_s \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \right]$
 felhasználjuk ln sorfejtését: $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2} x^2$
 $\frac{pV}{kT} = \pm \left\{ \sum_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \mp \frac{1}{2} \sum_s e^{-2\beta(\epsilon_s - \mu)} + \dots \right\} \stackrel{\epsilon=0}{\Rightarrow} \frac{pV}{kT} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \mp \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda_T^3 2^{\frac{3}{2}}} e^{2\beta\mu} + \dots =$
 $= \frac{V}{\lambda_T^3} \left\{ \underbrace{\lambda_T^3 \frac{N}{V} \pm 2^{-\frac{3}{2}} \left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right)^2}_{1. \text{ közelítés } e^{\beta\mu} \sim re} \mp \frac{1}{2} 2^{-\frac{3}{2}} \left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right\} =$

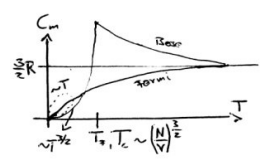
$= N \left[1 \pm 2^{-\frac{5}{2}} \left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right) + \dots \right] = \frac{pV}{kT}$ ebből, és hogy $\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} \left\{ 1 + B_2(T) \frac{N}{V} + \dots \right\}$:
 $B_2(T) = \pm 2^{-\frac{5}{2}} \lambda_T^3$

Belső energia (statisztikától függetlenül):
 $U = \frac{3}{2} pV = NkT \left[1 + 2^{-\frac{5}{2}} \lambda_T^3 \left(\frac{N}{V} \right) + \dots \right]$; Nincs kölcsönhatás

Egyrészecske energiák: $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$; $\epsilon_{\text{foton}} = cp$
 Fajhő:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk + \frac{3}{2} NkT \cdot \left(\pm 2^{-\frac{5}{2}} \right) \cdot \left(-\frac{3}{2} \right) \frac{\lambda_T^3}{T} = \frac{3}{2} Nk \left[1 \mp 2^{-\frac{7}{2}} \lambda_T^3 \left(\frac{N}{V} \right) + \dots \right]$$

$$\lambda_T^3 \sim T^{-\frac{3}{2}}; \frac{d}{dT} \lambda_T^3 = -\frac{3}{2} \frac{\lambda_T^3}{T}$$



22. Viriál sorfejtés: (i) Párkölcsönhatás figyelembe vétele klasszikus ritka gázokban. (ii) Kvantumkorrekciók

Klasszikusan számított „kicsit” sűrű gáz:
 $H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \epsilon_i \right] + U(r_1, \dots, r_N)$, ahol ϵ_i a belső gerjesztettség
 (ez klasszikus, kvantum folyamatokban pl. nem jó – nehéz számolni)

A közelítő analitikus megoldásokat lehet használni:
 Ritka gázokra: gyenge kcsh., azon konfigurációk, ahol kevés a kcsh. járuléka Szilárd, amorf anyagok (U_{min} körüli kis fluktuációk); erős kcsh., de kis hőm.

Kanonikus tárgyalás, állapotösszeg:
 $z = \frac{1}{N!} \zeta'^N \int \dots \int_{Ndb} d^3 r_1^3 \dots d^3 r_N^3 e^{-\beta U}$; az impulzus kiintegrálható:

$$\zeta' = \frac{1}{h^3} \int dp^3 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta f(T)} = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\beta f(T)}$$
, ahol $f(T)$ a gerjesztettség.
 $z = \frac{1}{N!} \zeta'^N z_n = \frac{1}{N!} \zeta'^N \int \dots \int_{Ndb} d^3 r_1^3 \dots d^3 r_N^3 e^{-\beta U}$

(ez klasszikus, kvantum folyamatokban pl. nem jó – nehéz számolni)
 Modellizzük/közelítsük a kcsh.t (U): (nem ideális, de ritka gázokra)
 - Az állapot egyenletet akarjuk megkapni -

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \frac{\partial \ln z_n}{\partial V}$$
 (csak z_n -ben van V függés, ζ -ban nincs)

TFH.: a kcsh. csak párkölcsönhatásokból áll! $\bar{U} = \sum_{i < j}^N u_{ij} \rightarrow u_{ij} = \left(|r_i - r_j| \right)$

(u_{ij} izotrop – csak atómságtól függ, de még így is nehéz számolni)
 Potenciál modellje:

1. Lenard-Jones kcsh.
 $U(r) = U_0 \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-6} \right)$
 1. tag: erős tasztítás kis távolságon (e^- felhők miatt)
 2. tag: gyenge vonzás az indukált dipólok miatt
 2. Merev gömb modell
 pl.: $s = 6$

Potenciális energia (NEM belső energia!):
 $\bar{U} = \int \dots \int_{Ndb} d^3 r_1^3 \dots d^3 r_N^3 U(r_1, \dots, r_N) \frac{e^{-\beta U}}{Z_n} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_n$, ahol $Z_n = \int \dots \int_{Ndb} d^3 r_1^3 \dots d^3 r_N^3 e^{-\beta U}$

$P_N(r_1, \dots, r_N)$ a koordináta konfiguráció valószínűsége.
 $U = \sum_m E_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$ analógia \rightarrow integrálva: $\ln z_n = -\int_0^\beta d\beta' \bar{U}(\beta')$ + konst

a konstans kiszámolható: $N \ln V$ ($\beta' = 0$ -nál $z_n = V^N \rightarrow \ln z_n = N \ln V$)

$$\bar{U} = \sum_{i < j}^N \bar{u}_{ij} = \frac{N(N-1)}{2} \bar{u} \stackrel{\text{termodin}}{\lim} \frac{N^2}{2} \bar{u}$$

$\bar{u} = \int \dots \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N u(|r_1 - r_2|) P_n(r_1, \dots, r_N)$; P_n -nél vannak a részecskék csatolva.

Ideális gázra minden i -re j -re, ahol $i \neq j$, ott $\bar{u}_{ij} = 0$ így $\bar{U} = 0$ is.

Ritka gáz: az átlagos távolság $\gg r_0$.

Időnkénti kcsh.: 2 részecske „ütkezések” (a többes ütközéseket elhanyagoljuk):

$$\bar{u} = \frac{\int d^3 r_1 \int d^3 r_2 u(|r_1 - r_2|) e^{-\beta u_{12}}}{\int d^3 r_1 \int d^3 r_2 e^{-\beta u_{12}}} \stackrel{r_1=r_2=r}{=} \frac{\int d^3 r_1 \int d^3 r u(r) e^{-\beta u(r)}}{\int d^3 r_1 \int d^3 r e^{-\beta u(r)}} =$$

ez utóbbi már elvégezhető és V -t ad eredményül (az r_1 -es integrálok elhagyhatók)

$$\frac{\int d^3 r u(r) e^{-\beta u(r)}}{\int d^3 r e^{-\beta u(r)}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d^3 r e^{-\beta u(r)} \stackrel{0 \rightarrow 1}{\text{beszúrva}} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\int d^3 r (e^{-\beta u(r)} - 1) + 1 \right] =$$

A „+1” integrálva V , ha $r \gg r_0$ (I csak r_0 körül $\neq 0 \rightarrow I \sim r_0^3 \ll V$ sorfejtés), az integrál többi tagja adja I -t.

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(V \left[1 + \frac{I}{V} \right] \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[1 + \frac{I}{V} \right] \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{I}{V} \quad (V \text{ nem függ } \beta\text{-től})$$

Visszaírva: $\bar{U} = -\frac{1}{2} N^2 \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} I(\beta)$ - visszatérünk $\ln z_n$ -re:

$$\begin{aligned} \ln z_n &= -\int \Phi' \bar{U}(\beta') + N \ln V = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \left[I(\beta) - \underbrace{I(0)}_{=0} \right] + N \ln V = \\ &= \underbrace{N \ln V}_{\text{ideális gáz}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta)}_{\text{korrekció}} \Rightarrow p = kT \left[\frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I(\beta) \right] \end{aligned}$$

Módosított állapotegyenlet: $\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{N}{V} I(\beta) \right]$

Ez az eljárás folytatható perturbatív sorfejtéssel (**Viriál sorfejtés**):

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots$$

Ahol $B_2(T)$ most:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} I(\beta) = -\frac{1}{2} \int d^3 r [-e^{-\beta u(r)} - 1] = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

Klasszikus ideális gázok + Kvantum korrekciók: (22. tétel; $A_T \sim r_0$ (nem klassz.))

Viriál sorfejtés: $\frac{p}{kT} = \left(\frac{N}{V} \right) \left[1 + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right) + \dots \right]$ (kis eltérés MB statisztikától),

ahol B_2 kvantumkorrekciós viriál tag; $B_2(T) \sim \lambda_T^3$ (λ_T^3 deBroglie hullámhossz). A sorfejtésben $\lambda_T^3 \left(\frac{N}{V} \right) \ll 1$

Klasszikus ideális 1 atomos gáz: $e^{\beta \mu} = \frac{N}{\zeta} = \frac{N}{V} \lambda_T^3 \ll 1 \Rightarrow \beta |\mu| \gg 1$ és $\mu < 0$

(\pm és \mp jelölések: a felső mindig FD, az alsó BE statisztikát jelent)

$$\bar{N}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} \stackrel{\text{kiemelés}}{=} \frac{e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm \underbrace{e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}_{\text{kicsi} \rightarrow \text{sorfejtés}}} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{N_s^{\text{MB}}} [1 \mp e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} + \dots]$$

Állapotegyenlet: $pV = \pm kT \sum_s \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]$

(nagykanonikusan: (16. tétel) $pV = -\Phi = kT \ln \bar{z} = \dots$)

↳ ki kell ejteni μ -t, mert nem mérhető (kell még egy összefüggés)

$\mu \rightarrow N$ áll: $\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s$; klasszikusan: $\bar{N}^{\text{MB}} = \bar{N}_{\text{klassz}}(V, \mu, T) = V \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3}$

$$\bar{N} = \sum_s \bar{N}_s = \sum_s \underbrace{e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}_{\bar{N}_{\text{klassz}}} \mp \sum_s \frac{e^{-2\beta(\epsilon_s - \mu)}}{\bar{N}_{\text{klassz}}^2 = \bar{N}_{\text{MB}}^2(N, \mu, \frac{T}{2})} + \dots; \quad \bar{N}_{\text{ki}} \left(V, \mu, \frac{T}{2} \right) = \frac{V e^{2\beta \mu}}{\lambda_T^3 (2)^{\frac{3}{2}}}$$

Tehát a 2. tag $T/2$ helyettesítéssel uaz, mint a klasszikus. $\lambda_T^3 \sim T^{-\frac{3}{2}} \Rightarrow \lambda_T^3 \sim \left(\frac{T}{2} \right)^{-\frac{3}{2}}$

$\bar{N} = V = \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3} \mp 2^{\frac{3}{2}} \frac{e^{2\beta \mu}}{\lambda_T^3} + \dots \rightarrow$ invertálni kell

0. közelítés: $e^{\beta \mu} = \frac{\lambda_T^3 N}{V}$ ($\mu = \mu_0 \pm \mu_1 + \dots \rightarrow$ elég a vezetőrendű tag (μ_0))

1. közelítés: $e^{\beta \mu} = \frac{\lambda_T^3 N}{V} \pm \underbrace{2^{-\frac{3}{2}} e^{2\beta \mu}}_{\text{1. redű korrekciótág (kicsi)}} = \lambda_T^3 \frac{N}{V} \pm 2^{-\frac{3}{2}} \underbrace{\left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right)^2}_{\substack{\text{szubszciszív} \\ \text{approximáció}}} =$

$= \lambda_T^3 \left(\frac{N}{V} \right) \left[1 \pm 2^{-\frac{3}{2}} \left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right) \right]$ ez adja az 1. korrekciót a kvantumos tárgyalásban

(már ez megkülönbözteti FD stat.ot BE stat.tól.).