

11. óra

Egyatomos, klasszikus ideális gáz kvantumosan (kanonikus tárgyalásmód)

Legyen az atomunk egy L oldalhosszúságú kockába zárva, melynek egyik sarkát tűntessük ki origóként. Ekkor a Hamilton-operátort felírhatjuk egy kinetikus tag és egy korrekciós tag összegeként:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\gamma) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\gamma),$$

ahol felhasználtuk, hogy $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$. A hullámfüggvényt a következő alakban kereshetjük (ahol C normálási állandó):

$$\Psi(\vec{r}) = C \cdot \psi_k(x) \cdot \psi_l(y) \cdot \psi_m(z)$$

Feírhatjuk a Schrödinger-egyenletet:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\vec{r}) &= \varepsilon\Psi(\vec{r}) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi_k''\psi_l\psi_m + \psi_k\psi_l''\psi_m + \psi_k\psi_l\psi_m'' \right] &= \varepsilon\psi_k\psi_l\psi_m \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\psi_k''(x)}{\psi_k(x)} + \frac{\psi_l''(y)}{\psi_l(y)} + \frac{\psi_m''(z)}{\psi_m(z)} \right] &= \varepsilon \end{aligned}$$

Vegyük észre, hogy baloldalon a zárójelben az első tag csak x , a második tag csak y és a harmadik tag csak z koordinátától függ. Adjuk meg és használjuk fel a határfeltételt – a hullámfüggvény a határon (és azon túl) legyen zérus:

$$\psi_i(0) = \psi_i(L) = 0$$

Ekkor a megoldás a diff.egyenletre sin vagy cos alakú hullámfüggvények kombinációja lehet például (exp pl nem jó, mert nem tudja a határfeltételt...). Mivel a feltétel az, hogy 0-ban legyen 0, ezért a sin lesz a megfelelő. Ekkor az egyes hullámfüggvény tagok:

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &\sim \sin\left(\frac{\pi}{L}kx\right); & k &= 1, 2, 3, \dots \\ \psi_l(y) &\sim \sin\left(\frac{\pi}{L}ly\right); & l &= 1, 2, 3, \dots \\ \psi_m(z) &\sim \sin\left(\frac{\pi}{L}mz\right); & m &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Tehát a keresett hullámfüggvény:

$$\Psi_{k,l,m}(\vec{r}) \sim \sin\left(\frac{\pi}{L}kx\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}ly\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}mz\right),$$

Amiből az energia megkapható a $-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\psi_k''(x)}{\psi_k(x)} + \frac{\psi_l''(y)}{\psi_l(y)} + \frac{\psi_m''(z)}{\psi_m(z)} \right] = \varepsilon$ összefüggésből:

$$\varepsilon_{k,l,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (k^2 + l^2 + m^2) = \frac{h^2}{8mL^2} (k^2 + l^2 + m^2),$$

ahol felhasználtuk, hogy $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Az egyrészecske-mikroállapotot (jelöljük s -sel) egyértelműen megadhatjuk a $\{k, l, m\}$ számhármassal, illetve a $\Psi_{k,l,m}(\vec{r})$ hullámfüggvénnyel. Ha megnézzük az energia szinteket, akkor két energia szint közötti különbség a következő adódik:

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{h^2}{8mL^2},$$

ami ha $L \rightarrow \infty$, akkor $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$, tehát az energia szintek kvázi-folytonosak lesznek termodinamikai limeszben! Ezt kihasználva írjuk fel az egyrészecske-állapotösszeget:

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s} = \sum_{\{k,l,m\}} e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{h^2}{8mL^2} (k^2 + l^2 + m^2)} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} k^2} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} l^2} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} m^2} = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} k^2} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} l^2} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} m^2} = \left[\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} k^2} \right]^3 \end{aligned}$$

Most elvégezzük az $x^2 := \frac{h^2}{k_B T 8mL^2} k^2$ változó cserét és kiszámoljuk a szummát (amit köbre emeltünk). A változó csere mellett az összeget osztjuk és szorozzuk is x megváltozásával (Δx -szel), melyet x^2 -ből kapunk gyökvonással és deriválással: $\Delta x = \frac{h}{\sqrt{k_B T 8mL^2}}$. Így az összefüggés a következőképp alakul:

$$\frac{1}{\Delta x} \sum_{x=1}^{\infty} \Delta x e^{-x^2} \xrightarrow{\text{termodin. limesz.}} \frac{\sqrt{k_B T 8mL^2}}{h} \int_0^{\infty} dx e^{-x^2} = \frac{\sqrt{k_B T 8mL^2} \sqrt{\pi}}{h} \frac{1}{2},$$

ahol felhasználtuk, hogy határesetben a szummát integrálra cserélhetjük és így a Gauss-integrál „fele” jön ki. Ezt az eredményt visszaírva az egyrészecske állapotösszegbe:

$$\zeta = \left[\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{k_B T 8mL^2} k^2} \right]^3 = L^3 \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = V \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3},$$

ahol $L^3 = V$ a doboz térfogata.

Most vezessük le az egyrészecske állapotösszeget az egyrészecske-állapotsűrűség segítségével. Az átlagenergia a következőképp írható:

$$\bar{E} = \overline{\sum_s \varepsilon_s N_s} \stackrel{\text{termodin.}}{\text{limesz.}} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \bar{N}(\varepsilon),$$

ahol N_s az s -ik állapot betöltöttsége (mely függ attól, hogy milyen statisztikát használunk) és $\rho(\varepsilon)$ egyrészecske-állapotsűrűség. (A megfelelő statisztika termodin.limszben $\bar{N}(\varepsilon)$ -on keresztül érvényesül...) Az integrálban $d\varepsilon \rho(\varepsilon)$ megadja, hogy $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ intervallumban mennyi állapot van. Ennek a mennyiségnek a kiszámításához szükségünk van arra az információra, hogy adott ε energia alatt mennyi az állapotok száma – ezt $w(\varepsilon)$ -nal jelöljük. Tehát az a kérdés, hogy a nemrég felírt $\varepsilon_{k,l,m}$ mikor kisebb egy adott ε -nál:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k,l,m} &< \varepsilon \\ \frac{h^2}{8mL^2} (k^2 + l^2 + m^2) &< \varepsilon \\ k^2 + l^2 + m^2 &< \frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon \end{aligned}$$

Láthatjuk, hogy ez a reláció a $\{k, l, m\}$ 3 dimenziós térben egy gömböt rajzol ki $R(\varepsilon) = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon}$ sugárral:

$$k^2 + l^2 + m^2 < R^2(\varepsilon)$$

Tehát az adott ε érték alatti állapotok számát úgy kaphatjuk meg, ha kiszámoljuk az imént definiált $R(\varepsilon)$ sugarú gömb térfogatát. Mivel tudjuk, hogy k, l és m mind nagyobb, mint 1, ezért a gömbnek csak a (pozitív) $\frac{1}{8}$ -át számoljuk. Fontos emlékezni, hogy termodinamikai limeszben vagyunk ($R \rightarrow \infty$):

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} R^3(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{\pi}{6} \frac{(8m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon^{\frac{3}{2}} L^3 = \frac{\pi}{6} \frac{(8m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon^{\frac{3}{2}} V$$

Mivel $d\varepsilon \rho(\varepsilon)$ megadja, hogy $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ intervallumban mennyi állapot van, ezért ez $w(\varepsilon)$ -nal a következőképp írható fel:

$$d\varepsilon \rho(\varepsilon) = w(\varepsilon + d\varepsilon) - w(\varepsilon) = w'(\varepsilon) d\varepsilon$$

Tehát

$$\rho(\varepsilon) = w'(\varepsilon) = \frac{\pi}{4h^3} (8m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} V = V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

Ezt felhasználva az egyrészecske-állapotösszeg a következőképp írható:

$$\zeta = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s} = \int_0^\infty d\varepsilon V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} = V \frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = V \frac{(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3},$$

ahol végrehajtottunk egy $x := \beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{k_B T}$ változócsere és felhasználtuk a $\int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ Gamma-függvényt. Láthatjuk, hogy eredményre ugyanaz jött ki, mint korábban.

(A következők nem szerepeltek már gyakorlaton, ott számonkérésre nem kerülnek:)

Térjünk át 1 részecskéről N részecskére. Előadáson szerepelt (kanonikus tárgyalásmódban) Maxwell-Boltzmann statisztikában - ahol a részecskék megkülönböztethetők - az állapotösszeg kiszámítása (Einstein-oszcillátorra és klasszikus, ideális gázra). Ha viszont megkülönböztethetetlenek a részecskék, akkor két esetről beszélhetünk: a Bose-típusú, egész spinű részecskékről és a Fermi típusú feles spinűekről.

Ideális Bose gáz esetén a hullámfüggvény szimmetrikus ($\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3)$) és felírható egyrészecske hullámfüggvények kombinációjaként. Itt több részecske is lehet ugyanabban az állapotban, tekintsünk most egy $N = 3$ példát:



$\Psi_0(\vec{r}) \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r})$ ($\Psi_0(\vec{r})$ esetén legyen $\{k, l, m\} = \{1, 1, 1\}$, $\Psi_1(\vec{r})$ esetén $\{k, l, m\} = \{1, 1, 2\}$, stb...)

Ilyen elrendezésben a hullámfüggvény a következő alakban írható:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Psi_0(\vec{r}_1) \Psi_0(\vec{r}_2) \Psi_1(\vec{r}_3) + \Psi_0(\vec{r}_1) \Psi_0(\vec{r}_3) \Psi_1(\vec{r}_2) + \Psi_0(\vec{r}_2) \Psi_0(\vec{r}_3) \Psi_1(\vec{r}_1)$$

Ebben az esetben a betöltésiszám-konfiguráció (amellyel meghatározhatjuk a mikroállapotot):

$$\{N_s\} = \{2, 1, 0, \dots\} \equiv m$$

Ideális Fermi gáz esetén a hullámfüggvény antiszimmetrikus ($\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3)$), felírható egyrészecske hullámfüggvények kombinációjaként, de itt egy állapotban csak egy részecske lehet (a Pauli elv miatt...). A hullámfüggvény Salter-determináns alakban írható, $N = 3$ esetén:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_0(\vec{r}_1) & \Psi_0(\vec{r}_2) & \Psi_0(\vec{r}_3) \\ \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_1(\vec{r}_3) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_3) \end{vmatrix}$$

(Megjegyzés: N részecskére a hullámfüggvény felírható Levi-Civita-szimbólum (ϵ) segítségével is:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^{\infty} \epsilon_{i_1, \dots, i_N} \Psi_{i_1}(\vec{r}_1) \cdots \Psi_{i_N}(\vec{r}_N)$$

A megkülönböztethetetlen részecskék esetén (kanonikus tárgyalásmódban) akadályokba ütközünk, ha ki akarjuk számolni az állapotösszeget úgy, ahogyan előadáson tettük a megkülönböztethető részecskék (MB-stat.) esetén. Az állapotösszeget nem fogjuk tudni felírni az egyrészecske-állapotösszeg N-edik hatványaként. Ezekben az esetekben nagykanonikus tárgyalásmóddal kell dolgozni.