

STATISZTIKUS FIZIKA II

Kvantummechanikai állapotok, kvantumsokaságok

A következőkben megvizsgáljuk, hogy milyen következményei vannak a kvantummechanikának a statisztikus fizikára nézve. Egyensúlyi rendszerekkel foglalkozunk. A fő feladatok a következők:

1. Meg kell határozni a statisztikus fizika klasszikus bevezetésénél definiált fogalmak megfelelőit.
2. Le kell vonni a kvantummechanikai szimmetriák következményeit (a részecskék megkülönböztethetlensége, a hullámfüggvény ebből eredő szimmetriatulajdonságai).

Kvantumsokaságok

A kvantummechanikában fel kell adnunk a mikroállapotoknak a fázistér bizonyos pontjaival való azonosítását. Nem használható a trajektória fogalma, az impulzus és a koordináta között határozatlansági reláció áll fenn.

A mikroállapotokat kézenfekvő a kvantummechanikai állapotokkal azonosítani. A kvantummechanikában is sokaságokkal dolgozunk: Feltesszük, hogy azonos makroállapotú rendszerek sokaságát vizsgáljuk, úgy hogy a sokaság elemei különböző mikroállapotokban lehetnek. Az egy adott mikroállapothoz tartozó elemek számának relatív súlya megegyezik azzal a ρ_i valószínűséggel, hogy az adott makrojellemzőkkel leírható rendszer az i kvantumszámmal jellemezhető állapotban van.

Tekintsük először a zárt rendszer esetét (*mikrokanonikus sokaság*). Egy zárt rendszer lehet pl. energia-sajátállapotban és abban is marad, ha kölcsönhatást nem kapcsolunk be. Valójában azonban itt is csak annyit tudunk megkövetelni, hogy a rendszer energiája egy $(E, E + \delta E)$ intervallumban van. A korábbi érvek (teljes lezárásról nem lehet gondoskodni, mérési pontatlanság) mellett az energia és a megfigyelési idő közötti határozatlansági reláció is ezt támasztja alá.

Láttuk a Liouville tétel kapcsán, hogy klasszikusan a zárt rendszerbeli eloszlás csak az energiától függ. Be lehet látni, hogy ez kvantummechanikailag is így van és ennek megfelelően ki lehet terjeszteni az egyenlő valószínűségek elvét:

$$\rho_i = \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} \quad \text{ha } E \leq E_i \leq E + \delta E$$
$$\rho_i = 0 \quad \text{különben.}$$

Az entrópia, a hőmérséklet alakja azonos a korábbival.

Ha a rendszer hőtartállyal áll kapcsolatban, akkor a korábban bemutatott gondolatmenethez teljesen hasonló módon kapjuk a *kanonikus eloszlást*:

$$\rho_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}.$$

Áttérve az energia szerinti összegzésre:

$$P(E)dE = \frac{\omega(E)e^{-E/k_B T} dE}{Z} = \frac{\omega(E)e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^{\infty} \omega(E)e^{-E/k_B T} dE},$$

ahol Z az állapotösszeg, amelyre természetesen érvényes az

$$F = -k_B T \ln Z$$

összefüggés.

A nagykanonikus eloszlásra

$$\rho_{N,i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_{N,i} - \mu N)}$$

adódik, ahol

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N,$$

a nagykanonikus állapotösszeg (μ a kémiai potenciál). Változatlanul $\Phi = -PV = -k_B T \ln \mathcal{Z}$.

A kvantummechanikai (TPN) sokaság meghatározása házi feladat. A fluktuációkra vonatkozó általános összefüggések változatlanul érvényesek, amint ez a képletek alapján könnyen belátható.

A termodinamika harmadik főtétele

A harmadik főtétel kísérleti tény, azonban ellentmond a klasszikus statisztikus fizikának: elegendő az ekvipartíció tételére gondolni. Térjünk azonban vissza az alapokhoz és vegyük figyelembe a kvantummechanikát! A Boltzmann összefüggés szerint:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E)$$

Elegendően alacsony hőmérsékleten a betöltés egyre inkább az alapállapot felé tolódik el. Végül $T = 0$ -n a rendszer alapállapotba kerül. Ennek alapján a harmadik főtétel

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

azt fejezi ki, hogy a (makro) rendszerek alapállapota nem degenerált. A harmadik főtétel fenti megfogalmazása azonban csak tiszta, homogén anyagokra érvényes, ellenkező esetben egy véges keveredési entrópia-járulék adódik. Valójában nem kell a tiszta rendszertől sem megkövetelni, hogy egyetlen alapállapota legyen; a megfelelő összefüggés:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S/N = 0,$$

vagyis a rendszer alapállapota nem lehet makroszkopikusan degenerált. Ez a tapasztalatok szerint a kvantummechanikai makrorendszerekre igaz.

A már idézett

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T'} dT'$$

összefüggésből következően a hőkapacitás a $T \rightarrow 0$ limesben eltűnik.

A harmadik főtételt szokás úgy is megfogalmazni, hogy az abszolút zérus hőmérséklet nem érhető el véges számú lépésben. Ezt az ún. adiabatikus lemágnesezés példáján fogjuk bemutatni.

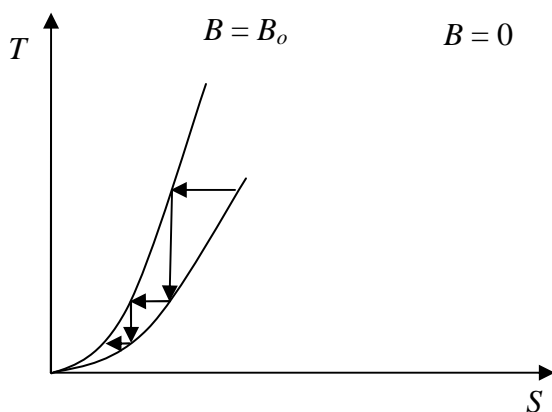
Az $x = (y, z)$; $y = (z, x)$; $z = (x, y)$ függvények megváltozásai között fennáll a következő összefüggés:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1,$$

amiből

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_S = -1, \quad \text{vagyis} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T,$$

ahol a baloldal első tényezője a stabilitás miatt pozitív. Tehát a $\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S$ és a $\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T$ előjelei ellentétesek.



Az adiabatikus lemágnesezés segítségével hűthető a rendszer.

Kvantumstatistikák, ideális kvantumgázok

Eddig csupán azzal foglalkoztunk, a kvantummechanikai állapotok alapvetően különböznek a klasszikus fizikaiaktól. A kvantummechanikai szimmetriáknak azonban további, mélyreható következményei vannak. Láttuk már, hogy a Gibbs-paradoxon feloldásához hivatkoznunk kellett a részecskék megkülönböztethetlenségére. Ez a tulajdonság a hullámfüggvény szimmetriáját is meghatározza két részecske felcserélésével szemben:

$$P_{1,2}|\psi(x_1, x_2)\rangle = \pm |\psi(x_2, x_1)\rangle = \pm |\psi(x_1, x_2)\rangle.$$

Ha a P felcserélési operátor sajátértéke $+1$, akkor bozonokról (ezek az egész spinű részecskék), ha -1 , akkor fermionokról beszélünk (ezek a félegész spinű részecskék). Az utóbbiaknál érvényes a Pauli-elv: vagyis két részecske nem lehet azonos kvantummechanikai állapotban. Ha *ideális kvantumgázunk* van, amikor a részecskék függetlenek tekinthetők, akkor az N részecske hullámfüggvényt az egyrészecske hullámfüggvények szorzatainak lineárkombinációjából kell kikeverni, úgy, hogy a fenti szimmetria teljesüljön.

$$\hat{H}^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{(1)}, \quad \text{pl.} \quad \hat{H}_i^{(1)} = \hat{\mathbf{p}}^2 / 2m$$

Legyen:

$$\hat{H}^{(1)}|\varphi_m(\mathbf{x}, \sigma)\rangle = \varepsilon_m |\varphi_m(\mathbf{x}, \sigma)\rangle.$$

Ekkor

$$|\psi_m(\mathbf{x}_1, \sigma_1, \mathbf{x}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma_N)\rangle = \text{Slater}|\varphi_{m_1}(\mathbf{x}_1, \sigma_1)\varphi_{m_2}(\mathbf{x}_2, \sigma_2)\dots\varphi_{m_N}(\mathbf{x}_N, \sigma_N)\rangle$$

fermionokra, illetve egy hasonló, szimmetrizált kombináció bozonokra. A Slater-determináns használata biztosítja a Pauli elv teljesülését. Az összeg minden tagjára:

$$\hat{H}^{(N)}|\varphi_{m_1}(\mathbf{x}_1, \sigma_1)\varphi_{m_2}(\mathbf{x}_2, \sigma_2)\dots\varphi_{m_N}(\mathbf{x}_N, \sigma_N)\rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i} |\varphi_{m_1}(\mathbf{x}_1, \sigma_1)\varphi_{m_2}(\mathbf{x}_2, \sigma_2)\dots\varphi_{m_N}(\mathbf{x}_N, \sigma_N)\rangle,$$

tehát

$$\hat{H}^{(N)}|\psi_m(\mathbf{x}_1, \sigma_1, \mathbf{x}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma_N)\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i}\right)|\psi_m(\mathbf{x}_1, \sigma_1, \mathbf{x}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma_N)\rangle$$

Tehát a hullámfüggvény részletei a mikroállapot meghatározása szempontjából lényegtelenek, csak az számít, hogy hány részecske van egy egyrészecske-állapotban. Ezt a betöltési számot n_m -mel jelöljük és nyilván:

$$n_m = 0, 1 \quad \text{a fermionok}$$

$$n_m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{a bozonok}$$

esetében.

A betöltési számokkal a rendszer jellemzőit ki lehet fejezni:

$$N = \sum_m n_m$$

$$E = \sum_m n_m \varepsilon_m$$

Kérdés, hogy mi a betöltési számok várható értéke adott hőmérsékleten. Az egyszerűség kedvéért a nagykanonikus sokaságból indulunk ki.

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\substack{\{n_m\} \\ \sum_m n_m = N}} e^{-\beta \sum_m n_m \varepsilon_m} = \sum_{\{n_m\}} e^{-\beta \sum_m n_m (\varepsilon_m - \mu)} = \sum_{\{n_m\}} \prod_m e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)}$$

Az utolsó kifejezést írjuk ki részletesen!

$$e^{-\beta n_0 (\varepsilon_0 - \mu)} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)} \dots +$$

$$e^{-\beta n'_0 (\varepsilon_0 - \mu)} e^{-\beta n'_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n'_m (\varepsilon_m - \mu)} \dots +$$

$$\vdots$$

$$e^{-\beta n''_0 (\varepsilon_0 - \mu)} \dots$$

$$\vdots$$

Rendezzük át ezt az összeget! (Természetesen fermionoknál csak 0, vagy 1 lehet a betöltés.)

$$(1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)} + e^{-\beta 2(\varepsilon_0 - \mu)} + \dots)(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta 2(\varepsilon_1 - \mu)} + \dots)(1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)} + \dots) \dots =$$

$$\prod_{m=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)}.$$

Valóban, ha kifejtjük a fenti szorzatot, a megelőző lépésben szereplő összeg valamennyi tagját megkapjuk. Bevezethetők az adott m kvantumszámhoz tartozó \mathcal{Z}_m állapotösszegek.

$$\mathcal{Z}_m^F = \sum_{n=0}^1 e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_m - \mu)} \quad \text{fermionokra, és}$$

$$\mathcal{Z}_m^B = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} = (1 - e^{-\beta (\varepsilon_m - \mu)})^{-1} \quad \text{bozonokra.}$$

Az utolsó lépésben egy geometriai sort kellett felösszegezni, aminek konvergenciafeltétele megköveteli, hogy $\mu < 0$ legyen, hiszen a sornak $\varepsilon_0 = 0$ esetben is konvergálnia kell. Ez a követelmény csak akkor érvényes, ha a részecskeszám várható értékét állandónak kell vennünk. A teljes állapotösszeget a különböző állapotok állapotösszegeinek szorzata adja:

$$\mathcal{Z} = \prod_{m=0}^{\infty} \mathcal{Z}_m.$$

Az adott egyrészecske kvantumállapot betöltési számának várható értékét a rész-állapotösszegek ismeretében ki lehet számítani:

$$\bar{n}_m = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_m}{\partial \beta \mu}, \text{ ahonnan}$$

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_m - \mu)} \pm 1},$$

ahol most és a továbbiakban a felső műveleti jel a fermionokra, az alsó pedig a bozonokra értendő. Ez mennyiség tehát az adott egyrészecske kvantumállapotban tartózkodó részecskék átlagos számát adja meg. Szokás pongyola módon ezt eloszlásnak nevezni; a fermionokra a Fermi-Dirac, a bozonokra a Bose-Einstein eloszlás vonatkozik.

Az átlagokra is érvényesek a korábban bemutatott egyenletek:

$$\bar{N} = \sum_m \bar{n}_m$$

$$\bar{E} = \sum_m \bar{n}_m \epsilon_m$$

Ezeket az egyenleteket úgy lehet értelmezni, hogy a rendszerben lévő részecskék számának várható értéke, ill. a rendszer átlagenergiája meghatározzák az eloszlásokban paraméterként szereplő hőmérséklet és kémiai potenciál értékét.

Összegzés és integrálás

Gyakran előfordul, hogy valamennyi egyrészecske kvantumállapotra összegezni kell. Ezt úgy jelöltük, hogy \sum_m , de az m kvantumszám itt valamennyi kvantumszámot együttesen jelöli, az állapot egyértelmű indexe. Pl. ha dobozba zárt részecskéket tekintünk, akkor az m_x, m_y, m_z kvantumszámok mellett a σ spinkvantumszámot is beleértjük. Az ϵ_m energia gyakran független a spinkvantumszámtól, ilyenkor a spin csak egy $g = 2s + 1$ -szeres degenerációt jelent, ahol $\hbar s$ a spin z -komponensének maximális értéke.

Válasszunk periodikus határfeltételt!

$$p_x = \hbar k_x = \frac{h}{L} m_x, \text{ vagyis } m_x = \frac{L p_x}{h}. \text{ Innen}$$

$$\Delta m_x = 1 = \frac{L}{h} \Delta p_x.$$

Ha a térfogattal tartunk végtelenhez, az összegből integrál lesz:

$$\sum_m = g \frac{V}{h^3} \sum \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \rightarrow g \frac{V}{h^3} \int d^3 p.$$

Ha az integrandus csak az energiától függ, akkor a szögek szerinti integrálást el lehet végezni:

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

ahol az egyrészecske állapotossűrűség

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

Feltéve, hogy

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}, \text{ vagyis } p = \sqrt{2m\varepsilon}, \text{ nyerjük, hogy}$$

$$\rho(\varepsilon) = g 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

Az átlagos részecskeszámra, illetve energiára ez a következő formulákhoz vezet:

$$\bar{N} = g \frac{V}{h^3} \int d^3 p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1},$$

$$\bar{E} = g \frac{V}{h^3} \int d^3 p \frac{\varepsilon(p)}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} = \int_0^\infty \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1}.$$

Állapotegyenlet

Számítsuk ki az ideális kvantumgázok nagykanonikus potenciálját!

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_m \ln \mathcal{Z}_m = \mp k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)})$$

Mivel $PV = -\Phi$,

$$PV = \pm k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)})$$

Ez az összeg átalakítható integrállá:

$$PV = \pm k_B T g \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p)-\mu)}) dp.$$

Integráljunk parciálisan! Legyen $v = \frac{4\pi}{3} p^3$ és

$$u' = \frac{\pm e^{-\beta(\varepsilon(p)-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p)-\mu)}} (-\beta) \frac{d\varepsilon}{dp} = \mp \frac{1}{k_B T} \bar{n}(\varepsilon) \frac{2\varepsilon}{p}.$$

A kiintegrált rész nem ad járulékot, mert $p^3 \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p)-\mu)})$ a két határon (0 és ∞) eltűnik.

$$PV = \pm \left[\pm k_B T g \frac{V}{h^3} \frac{1}{k_B T} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^3 \frac{2\varepsilon}{p} \bar{n}(\varepsilon) dp \right] = g \frac{V}{h^3} \frac{2}{3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \varepsilon \bar{n}(\varepsilon) dp = \frac{2}{3} \bar{E}.$$

Tehát a klasszikus ideális gáznak megfelelő eredményt kaptuk! Vigyázat, az ekvipartíciónak megfelelő összefüggés azonban nem érvényes:

$$\bar{E} \neq \frac{3}{2} \bar{N} k_B T.$$

A levezetésnél felhasználtuk, az energia és az impulzus közötti összefüggést, az ún. disperziót. Könnyen be lehet látni, hogy $\varepsilon(p) \sim p^\gamma$ esetén a fenti formula módosul:

$$PV = \frac{\gamma}{3} \bar{E}.$$

Klasszikus határeset

Kis betöltési számok $\bar{n}_m \ll 1$ esetén mindkét kvantum-eloszlás átmegy a klasszikus, Maxwell-Boltzmann-eloszlásba:

$$\bar{n}_m \approx e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}.$$

Ennek feltétele, hogy vagy $\beta\varepsilon_m$, vagy $e^{\beta\mu} \ll 1$. Az előbbi esetben csak egy kvantumállapotot, illetve nívót lehet klasszikusan kezelni, míg az utóbbinál az egész rendszert. Foglalkozzunk ezzel az esettel. Először írjuk át a nagykanonikus potenciálra vonatkozó kifejezést:

$$\Phi = \mp k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}) = \pm k_B T \sum_m \ln \frac{1}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}} = \pm k_B T \sum_m \ln \frac{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)} \mp e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}} = \pm k_B T \sum_m \ln(1 \pm \bar{n}_m).$$

Klasszikus limesben:

$$\Phi \approx -k_B T \sum_m \bar{n}_m \approx -k_B T e^{\beta\mu} \sum_m e^{-\beta\varepsilon_m} = -k_B T e^{\beta\mu} Z_1,$$

ahol megjelent az egyrészecske kanonikus állapotösszeg. Integrállá alakítva ez kiszámítható:

$$Z_1 = g \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2},$$

ami megfelel a korábban a klasszikus ideális gázra kapott kifejezésnek. Nem meglepő módon az állapotegyenletre az

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = Z_1 e^{\beta \mu}$$

alapján $-\Phi = PV = k_B T \bar{N}$ adódik.

A szabadenergia

$$F = \Phi + \mu \bar{N} = \bar{N}(-k_B T + \mu) = \bar{N} k_B T (\beta \mu - 1) = \bar{N} k_B T \left(\ln \frac{\bar{N}}{Z_1} - 1 \right) \approx -k_B T \ln \frac{Z_1^{\bar{N}}}{\bar{N}!} = -k_B T \ln Z,$$

vagyis a részecskék megkülönböztethetlenségére jellemző $N!$ kijött „magától”.

Mi a fizikai feltétele a klasszikus átmenetre való áttérésnek?

$$e^{\beta \mu} = \frac{\bar{N}}{Z_1} = \frac{\bar{N}}{gV} \left(\frac{h^2}{2m\pi k_B T} \right)^{3/2} \ll 1.$$

Vezessük be a következő karakterisztikus hosszúságokat:

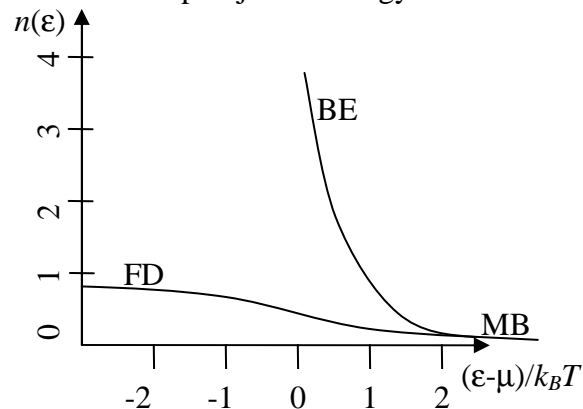
$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}} : \text{termikus de Broglie hullámhossz}$$

$$R = \left(\frac{V}{\bar{N}} \right)^{1/3} : \text{a részecskék közötti átlagos távolság.}$$

A klasszikus leírás jó, ha $e^{\beta \mu} \sim \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \ll 1$, vagyis, ha $\lambda_T \ll R$. A termikus de Broglie

hullámhossz a részecskék kinetikus energiájának megfelelő hullámhossz. Ha ez sokkal kisebb a részecskék átlagos távolságánál, akkor a részecskék nem érzékelik egymást hullámfüggvényeit, és a klasszikus leírás helyes.

Nyilvánvaló, hogy a fermionok és a bozonok közötti, kvantummechanikai eredetű különbségnek a klasszikus határesetben el kell tűnnie. Az alábbi ábra mutatja, hogy a betöltési számok szempontjából ez hogyan valósul meg:



Kvantum-korrekciók

Láttuk, hogy a klasszikus határeset megfelel a $e^{\beta\mu} \rightarrow 0$ limesnek. Ebből adódóan a klasszikushoz képest fellépő kvantum-korrekciókat ennek a mennyiségnek, mint kis paraméternek a sorfejtéseként lehet előállítani. A továbbiakban elsőrendű korrekciókat vizsgálunk.

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \approx e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} (1 \mp e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu}),$$

amiből

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \mp e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu}) d\varepsilon.$$

Felhasználva a gamma-függvény definícióját és értékét, $\int_0^{\infty} \varepsilon^{x-1} e^{-a\beta\varepsilon} d\varepsilon = (a\beta)^{-x} \Gamma(x)$ és

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2 \text{ a}$$

$$\bar{N} \approx gV \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu})$$

kifejezést kapjuk, ami összefüggést ad a kémiai potenciálra. Láttuk, hogy klasszikus határesetben

$$e^{\beta\mu_{kl}} = \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3, \text{ és}$$

$$\bar{N} \approx gV \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu_{kl}}, \text{ amiből}$$

$$e^{\beta\mu_{kl}} \approx e^{\beta\mu} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu}),$$

$$e^{\beta\mu} \approx e^{\beta\mu_{kl}} (1 \pm 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) \approx e^{\beta\mu_{kl}} (1 \pm 2^{-3/2} e^{\beta\mu_{kl}}),$$

ahol mindig csak első rendig tartottuk meg a korrekciókat. Innen

$$\beta\mu \approx \beta\mu_{kl} \pm \frac{1}{g} 2^{-3/2} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3.$$

Számítsuk ki az a rendszer energiáját!

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \mp e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu}) d\varepsilon =$$

$$2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (k_B T)^{5/2} e^{\beta\mu} (1 \mp 2^{-5/2} e^{\beta\mu})$$

ahol ismét felhasználtuk a gamma-függvény értékét, $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$. Az egy részecskére jutó energia

$$\frac{\bar{E}}{\bar{N}} \approx \frac{3}{2} k_B T \frac{1 \mp 2^{-5/2} e^{\beta\mu}}{1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu}} \approx \frac{3}{2} k_B T (1 \mp (2^{-5/2} - 2^{-3/2}) e^{\beta\mu}) \approx \frac{3}{2} k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \right),$$

ahol ismét kihasználtuk, hogy a kémiai potenciál klasszikus limesének felhasználása magasabb rendű hibát okoz. A teljes energiára

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \right) = \frac{3}{2} PV$$

adódik. Látszik, hogy azonos részecskeszámú és hőmérsékletű rendszereket összehasonlítva

$$P_{BE} < P_{MB} < P_{FD},$$

vagyis a bozonoknak kisebb, a fermionoknak pedig nagyobb a nyomása a megfelelő klasszikus rendszerénél. A részecskék között nem feltételeztünk kölcsönhatást, mégis, a kvantummechanikai szimmetriatulajdonságok egy effektív kölcsönhatáshoz vezetnek, ami a bozonok esetében vonzó, a fermionoknál pedig taszító. Az utóbbi a Pauli-elv miatt szemléletes, az előbbi pedig azt jelenti, hogy a bozonoknál nemcsak megengedett, hogy a részecskék azonos kvantumállapotban legyenek, hanem kifejezetten „szeretnek” azonos állapotban lenni. Ez az alapja a lézereknél fontos indukált emisszióknak.

Ideális Fermi-gáz

Az átlagos betöltési szám fermionok esetében

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_m - \mu)} + 1}, \quad \text{illetve} \quad \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (\text{Fermi-függvény}).$$

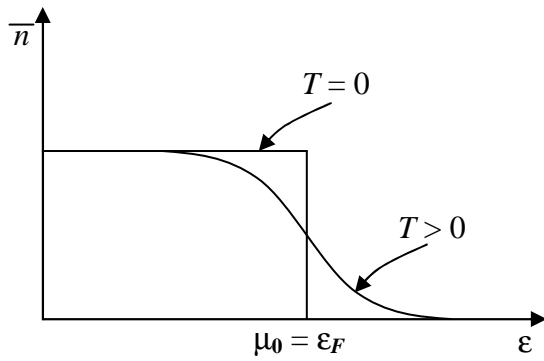
amihez mellékfeltételként

$$\bar{N} = \sum_m \bar{n}_m$$

$$\bar{E} = \sum_m \bar{n}_m \varepsilon_m$$

adódik. Ha energia szerint írjuk fel a betöltést, figyelembe kell venni a g -szeres degenerációt.

Először vizsgáljuk meg a $T = 0$ hőmérsékleti viselkedést! Ilyenkor a Fermi-függvény egy lépcsős függvény lesz (l. az ábrát).



Az $\varepsilon < \varepsilon_F$ (Fermi-energia) alatt az állapotok betöltöttek, $\varepsilon > \varepsilon_F$ az állapotok üresek. Néhány szokásos elnevezés:

ε_F	Fermi-energia
$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$	Fermi-impulzus
$k_F = p_F / \hbar$	Fermi-hullámszám
$T_F = \varepsilon_F / k_B$	Fermi-hőmérséklet
$\lambda_F = h / p_F$	Fermi-hullámhossz

A részecskék számára érvényes, hogy

$$N = \sum_{|p| < p_F} 1 = g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3,$$

vagyis

$$p_F = \hbar \underbrace{\left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{1/3}}_{k_F} \quad \text{ahonnan} \quad \lambda_F = \left(\frac{4\pi g V}{3 N} \right)^{1/3} \sim R, \quad \text{vagyis a Fermi-hullámhossz a részecskék}$$

átlagos távolságának nagyságrendjébe esik. A Fermi-energia kifejezése a sűrűséggel:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \hbar^2 / 2m \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{2/3},$$

vagyis a Fermi-energia a sűrűséggel erősen növekszik. A rendszer teljes energiája

$$E = g \frac{V}{h^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 \frac{p^2}{2m} dp = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}$$

$$N = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \quad \text{ahonnan}$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F.$$

Minden ideális gázra $PV = \frac{2}{3}E$, ahonnan

$$P = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F.$$

Látszik, hogy zérus hőmérsékleten is van nyomása a gáznak, ami a Pauli-elv következménye. Ebből a képletből számítható a $T = 0$ -n is végesnek adódó kompresszibilitás:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{1}{P}.$$

A zérus hőmérsékleti formulák $T > 0$ -ra is érvényesek, amíg „elfajult Fermi-gázzal” van dolgunk, vagyis $\lambda_T \ll R$. Mivel $\lambda_F \sim R$, a feltétel

$$\lambda_F = \left(\frac{4\pi g}{3} \frac{V}{N} \right)^{1/3} \ll \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}},$$

ami ekvivalens a $T \ll T_F$ feltétellel. Behelyettesítve a megfelelő állandókat és a sűrűséget, megállapítható, hogy a vezetőkben az elektronok Fermi-hőmérséklete a 10^5 K nagyságrendjébe esik, vagyis szobahőmérsékleten egy a vezetési elektronoknak megfelelő sűrűségű ideális Fermi-gáz még erősen elfajultnak tekinthető. Azt természetesen külön meg kell vizsgálni, hogy milyen körülmények között és milyen mértékben lehet jogos az ideális gáz közelítés.

Az alacsony-hőmérsékleti hőmérséklet-függés tanulmányozásához el kell mozdulnunk a $T = 0$ közelítéstől. A Fermi-függvény $T = 0$ -n lépcsősfüggvény, $T > 0$ -n ($T \ll T_F$) elkenet lépcsős függvény. A deriváltja $T = 0$ -n $-\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$, míg $T > 0$ -n $-\delta(\varepsilon - \mu)$ kiszélesedett változatának fogható fel. Becsüljük meg a következő integrált:

$$I(y) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^y}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \frac{1}{y+1} \left[\varepsilon^{y+1} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right]_0^\infty - \frac{1}{y+1} \int_0^\infty \varepsilon^{y+1} (-\beta) \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} d\varepsilon,$$

ahol megjelent a Fermi-függvény deriváltja. Az első tag a határokon eltűnik. Bevezetve az $x = \beta\varepsilon$ helyettesítést, nyerjük a következő alakot:

$$I(y) = \frac{1}{\beta^{y+1}} \frac{1}{y+1} \int_0^\infty x^{y+1} \frac{e^{-x-\beta\mu}}{(e^{-x-\beta\mu} + 1)^2} dx.$$

Az integrandus egy $\beta\mu$ körüli kiszélesedett delta-függvény, ami egyrészt gyorsan lecseng, vagyis a hátár kiterjeszthető $-\infty$ -ig, másrészt az így már szimmetrikus integrandust $\beta\mu$ körül sorba fejtve csak a páros tagok adnak járulékot:

$$I(y) = \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n}(y) \frac{1}{(\mu\beta)^{2n}} \approx \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \left(1 + A_2(y) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right),$$

ahol számunkra most csak az a fontos, hogy $A_0 = 1$ és $A_2 > 0$. A részecskeszámot ki tudjuk fejezni egyrészt a nulla hőmérsékleti összefüggéssel:

$$N = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{2/3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} = C \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2},$$

másrészt T hőmérsékleten

$$N = CI(y = 1/2) = C\mu^{3/2} \frac{2}{3} \left(1 + A_2(y = 1/2) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right).$$

Összehasonlítva a két formulát, és sorbafejtve ($k_B T \ll \mu$) megkapjuk a kémiai potenciál vezető rendű korrekcióját:

$$\mu^{3/2} = \varepsilon_F^{3/2} \left(1 - A_2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) \approx \varepsilon_F^{3/2} \left(1 - A_2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right),$$

ahol az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy a kémiai potenciál helyére a Fermi-energiát írva csak magasabb rendben követünk el hibát. Két fontos tanulság van: Először, hogy a vezető rendű korrekció negatív. Ez nem meglepő, hiszen a nagy pozitív, zérus hőmérsékletű értékről nagyon magas hőmérsékleten végül ugyanoda kell konvergálni (klasszikus limes), mint a Bose-rendszereknek, amelyeknél a kémiai potenciál negatív. Másodszor: a vezető korrekció másodrendű T -ben.

A rendszer teljes energiája:

$$E = CI(y = 3/2) = C \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left(1 + A_2(y = 3/2) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right),$$

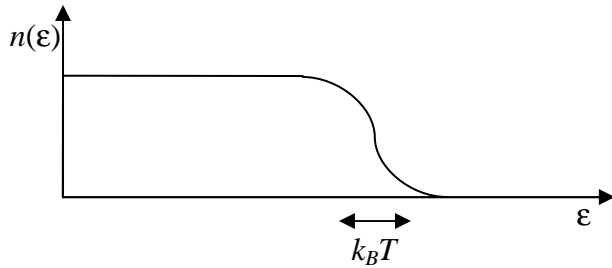
ahonnan az egy részecskére eső energia

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \left(1 + \text{konst} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) \approx \frac{3}{5} \varepsilon_F \left(1 + \text{konst} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right).$$

Innen a Fermi-rendszer hőkapacitásának hőmérsékletfüggésére *lineáris* összefüggés adódik:

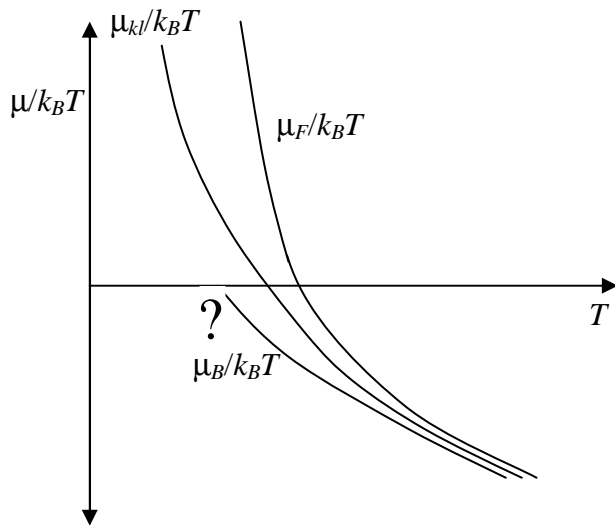
$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \text{konst} \left(\frac{T}{T_F} \right).$$

Látszik tehát, hogy teljesül a termodinamika 3. főtétele. Ha ezt a formulát összevetjük az klasszikusan érvényes ekvipartícióból nyerhető összefüggéssel ($C_V = (3/2) N k_B$, akkor értelmezhető a fenti képlet úgy, hogy a szabadsági fokok száma csökken a hőmérséklettel (a szabadsági fokok „kifagynak”). Csupán a Fermi-energia környékén, egy $k_B T$ szélességű sávból származik járulék (l. az ábrát). Ennek a Pauli-elv az oka: a mélyen fekvő állapotok gerjesztéséhez a termikusan rendelkezésre állónál jóval nagyobb energia kellene.



Ideális Bose-gáz

Vizsgáljuk meg az eddigiek tükrében, hogyan alakul az ideális rendszerek kémiai potenciálja a hőmérséklet függvényében:



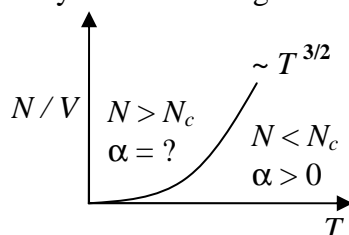
Mi történik a Bose-rendszer kémiai potenciáljával alacsony hőmérsékleten?

$$N = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx,$$

ahol $\alpha = -\beta\mu > 0$. Az utolsó integrál α monoton csökkenő függvénye, maximumát tehát $\alpha = 0$ -nál veszi fel:

$$N_c(T) = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx.$$

Ha adott térfogaton és hőmérsékleten növeljük a részecskék számát, a formulák N_c -nél érvényüket veszítik, hiszen semmi nem akadályozhat meg abban, hogy ennél több részecskét helyezünk a térfogatba.



Az ábráról látszik, hogy a kérdőjeles tartományba úgy is el lehet jutni, hogy rögzített részecskeszám mellett csökkentjük a hőmérsékletet.

Hol követtünk el a gondolatmenetünkben hibát? Amikor az állapotok szerinti összegzésről áttérünk az energia szerinti integrálásra, feltételezzük, hogy nincsen olyan állapot, amelyikben a részecskék makroszkopikus hányada tartózkodna. Egy ilyen állapot a termodinamikai határesetben az állapotsűrűségbe delta-függvény járulékot adna, amit nem vettünk figyelembe. Fizikailag ez az állapot az egyrészecske-alapállapot. A formulákat tehát korigálni kell:

$$N = N_0 + N_{\varepsilon > 0}.$$

Eddig csak a második tagot vettük figyelembe. Ez $N < N_c(T)$ esetében rendben is van.

$N > N_c(T)$ -nál viszont (g_0 az alapállapot degeneráltsága)

$$N_0 = g_0 n(\varepsilon = 0) = \frac{g_0}{e^\alpha - 1} \rightarrow \infty \text{ a TDL-ben.}$$

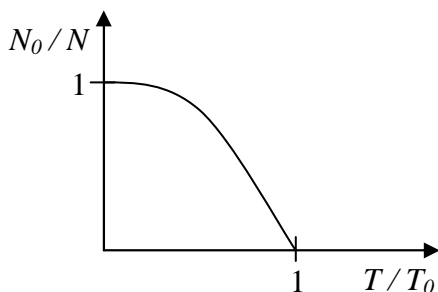
Vagyis

$N < N_c(T)$	N_0 a TDL-ben elhanyagolható	$\alpha > 0$
$N > N_c(T)$	$N_0 \sim \mathcal{O}(N)$	$\alpha \sim \mathcal{O}(1/N)$

Láttuk, hogy az ideális bozonok között effektív vonzó kölcsönhatás lép fel. Ennek tudható be, hogy adott T_0 hőmérsékleten makroszkopikus számú részecske jelenik meg az alapállapotban. Ennek a fázisátalakulás-szerűen jelenségnek a neve: Bose-Einstein kondenzáció.

$T < T_0$ hőmérsékleten $N_{\varepsilon > 0} = N_c(T) = N_c(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$, mivel T_0 -ban még éppen nincs alapállapoti járulék.

$$N_0 = N - N_{\varepsilon > 0} = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right)$$



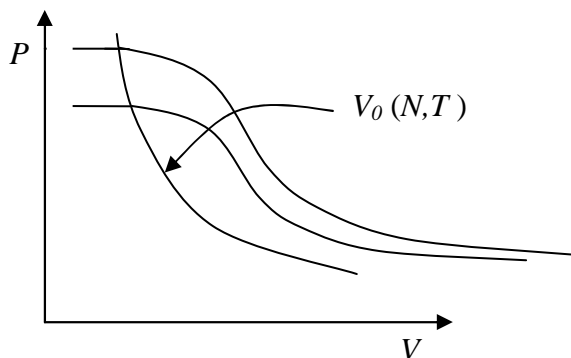
A TDL-ben a μ kémiai potenciált 0-nak lehet tekinteni. A kondenzátum, vagyis az alapállapoti hányad nem ad járulékot sem az energiába, sem a nyomáshoz. Tehát a rendszer energiája:

$$E = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = V (k_B T)^{3/2} \text{Konst}$$

Az általánosan érvényes $PV = \frac{3}{2} E$ kifejezést felhasználva

$$P = \text{Konst} (k_B T)^{3/2}$$

Vagyis a nyomás nem függ a térfogattól! A kompresszibilitás az átalakulási pont alatt végtelennek adódik, ugyanúgy, ahogy a valódi kondenzációnál, a folyadék-gáz átmenetnél. Hangsúlyozni kell azonban, hogy ez az átalakulás nem a valós, hanem az impulzus-térben játszódik le.



Valódi, kölcsönható gázokban megvalósított Bose-Einstein kondenzációért 2001-ben kapott Cornell, Ketterle és Wieman Nobel-díjat.

Fotongáz, hőmérsékleti sugárzás

Tekintsünk egy üreget, amelyben az elektromágneses sugárzás a fallal termikus egyensúlyban van. Tudjuk, hogy a sugárzási tér oszillátormódusokra bontható. Ezek kvantálásával jutunk el a fotonokhoz. A Maxwell-egyenletek linearitása következtében az oszillátorok függetlenek, így a fotongáz ideális (kölcsönhatás-mentes) lesz. A fotonok spinje $s = 1$, vagyis bozonok, de $g = 2$ csupán, a két polarizációs iránynak (ill. a kétféle cirkuláris polarizációnak) megfelelően. Ez azzal van kapcsolatban, hogy a foton nyugalmi tömege 0. A foton energiája, frekvenciája és impulzusa között az alábbi összefüggések érvényesek.

$$\varepsilon = h\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$$

tehát a fotonok diszperziós relációja

$$\varepsilon = cp,$$

eltérően az eddig tárgyalt, nem-relativisztikus esettől. A fotonok a falban keletkeznek illetve elnyelődnek, ezáltal az üregeben a számuk nem állandó, azt a térfogat és a hőmérséklet határozza meg. Tehát a szabadenergiában a részecskeszám paraméter, aminek egyensúlyi értékét éppen a szabadenergia minimuma határozza meg:

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = 0.$$

Másrészt általánosan érvényes, hogy $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu$, amiből $\mu = 0$ adódik. Az átlagos betöltési szám:

$$n(p) = \frac{1}{e^{\beta \epsilon p} - 1}.$$

Nem jelent ellentmondást a fenti formula $\mu = 0$ -val való használata, mert az egyrészesecske-energia mindig pozitív (0 energiájú foton nem létezik).

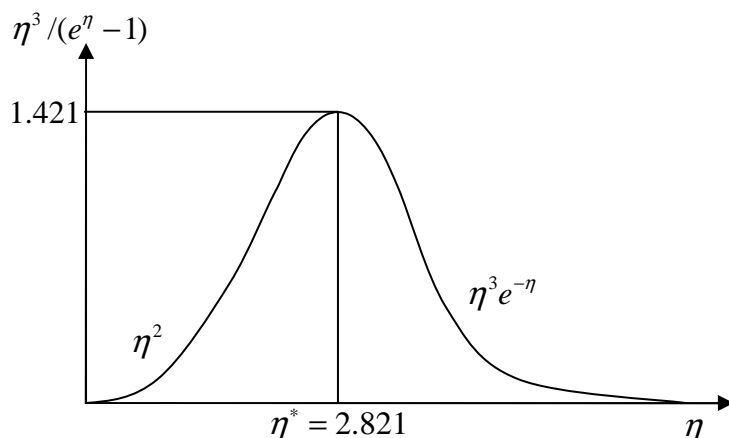
$(p, p + dp)$ -ben $2 \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{h^3}{c^3} v^2 dv = \frac{8\pi V}{c^3} v^2 dv$ állapot van. A térfogategységre jutó energia $u(v)$ spektrális eloszlását keressük:

$$Vu(v)dv = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h v}{e^{\beta h v} - 1} v^2 dv.$$

Ez a híres Planck-féle sugárzási törvény, amely a kvantummechanika elindítója volt.

$$u(v)dv = \frac{8\pi (k_B T)^4}{c^3 h^3} \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta,$$

ahol az $\eta = \beta h v$ helyettesítést tettük.



A maximum helye, $\eta^* = \frac{h v^*}{k_B T}$, vagyis $\frac{v^*}{T}$ állandó. Ez a Wien-féle eltolódási törvény, ami megmutatja, hogy u maximumhelye a frekvenciában az abszolút hőmérséklettel arányos. Érdeemes megvizsgálni a határeseteket.

a) $h v \ll k_B T$. Ez a klasszikus határeset, amivel már korábban foglalkoztunk. Minden oszcillátor módushoz $k_B T$ energia tartozik. A nyert összefüggés a Rayleigh-Jeans törvény.

$$u(\nu)d\nu = k_B T \underbrace{\frac{8\pi}{c^3} \nu^2}_{\text{oszcillátorok száma}} d\nu$$

b) $h\nu \gg k_B T$. Ilyenkor jutunk el a Wien-féle sugárzási törvényhez:

$$u(\nu)d\nu = e^{-\beta h\nu} h\nu \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu,$$

ami egy empirikus törvény és jól leírja az energiasűrűséget a nagy frekvenciás határesetben. Ismeretes, hogy a kvantummechanikát elindító Planck-féle sugárzási törvény ennek a két formulának az interpolációjából született.

A sugárzási tér termodinamikáját a Planck formulából lehet származtatni. Az üregeben lévő tér teljes energiasűrűségére levezethető a Stefan-Boltzmann törvény:

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^\infty u(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta = \frac{4\sigma}{c} T^4,$$

ahol az integrál értékének felhasználásával a $\sigma = 2\pi^5 k_B^4 / 15c^2 h^3$ Stefan-Boltzmann állandó kiszámítható az univerzális állandók segítségével.

A fotonok számának várható értékére

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V (k_B T)^3}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^2}{e^\eta - 1} d\eta \sim T^3$$

Tudjuk, hogy

$$PV = \frac{1}{3} \bar{E},$$

mivel $\varepsilon \sim cp^1$. Innen

$$P = \frac{1}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4,$$

vagyis a nyomás nem függ a térfogattól (hasonlóan az átalakulás alatti hőmérsékleteken a bozonoknál, ahol a TDL-ben szintén $\mu = 0$).

A hőkapacitásra

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3$$

köbös hőmérsékletfüggés adódik. Ennek megfelelően a hőkapacitás eltűnik $T \rightarrow 0$ -ra, összhangban a termodinamika harmadik főtételevel.

Szilárd testek termodinamikája

A kristályos szilárd test váza atomokból, vagy ionokból áll, amelyek egyensúlyi helyzetük körül kis rezgéseket végeznek. A mechanikában tanultak szerint be lehet vezetni a normálkoordinátákat és a kis amplitúdójú rezgések ezen normálkoordináták segítségével felírhatók, mint független oszcillátorok járulékaiknak eredői. Az ilyen oszcillátorokra alkalmazva az ekvipartíció tételét megkapjuk a Dulong-Petit szabályt: $C_V = 3Nk_B T$.

Alacsony hőmérsékleten természetesen kvantum-effektusok lépnek fel. Ezek leírásához az oszcillátorokat kvantálni kell. Ha tekintünk egy módushoz tartozó oszcillátort, akkor az az energiájának megfelelően különböző gerjesztési állapotban lehet. Mivel az oszcillátor egymást követő energiaszintjei között a különbség mindig $h\nu$, az n -edik szintre gerjesztett oszcillátor felfogható, mintha n adott frekvenciájú „kvázirészecske”, fonon lenne a rendszerben. Ezek kollektív gerjesztések, hiszen a normálkoordináták kiszámításához az egész rendszert figyelembe kellett venni. Valóban sok szempontból úgy viselkednek, mint a részecskék: alkalmazni lehet rájuk a Bose-Einstein statisztikát. A számuk nem állandó, tehát a fotonokhoz hasonlóan a fononok kémiai potenciálja is nulla. A hanghullámokban a frekvencia arányos a hullámszámmal. Ennek megfelelően lesznek olyan módusok, amelyekre $\varepsilon = cp$, ahol c a hangsebesség. Innen:

$$\bar{E} = VKonst \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu$$

Látszik, hogy a helyzet nagyon hasonló a fotonokhoz. A nagy különbség, hogy ott a módusok száma végtelen, itt pedig véges: megjelenik a ν_D Debye frekvencia, ami éppen a szabadsági fokok véges számával kapcsolatos. Egészen alacsony hőmérsékleten azonban ennek nincsen jelentősége, tehát az integrálás kitolható végtelenbe és a fotonokra kapott formulák analógiájára megállapítható, hogy alacsony hőmérsékleten a szilárd testek hőkapacitásának van egy T^3 -ös járuléka.

A vezetők esetében a legegyszerűbb modell, ha feltételezzük, hogy a vezetési elektronok kölcsönhatásmentes fermionok. Láttuk, hogy szobahőmérsékleten nem adnak lényeges járulékot a fajhőbe, mivel a Fermi-hőmérséklet ennél jóval magasabb. Egészen alacsony hőmérsékleten azonban láthatóvá válik a fermionok lineáris fajhője, mivel lassabban tűnik el, mint a rácsrezgések köbös járuléka. Természetesen a szigetelők és a vezetők fajhője $T = 0$ -n egyaránt eltűnik, ahogy ezt a harmadik főtétele megköveteli.