5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

5.62 Ders #8: Boltzmann, Fermi-Dirac, ve Bose–Einstein İstatistikleri

AYIRT EDİLEMEZLİK PROBLEMİNE DOĞRUDAN YAKLAŞIM

Ayırt edilemezlik problemine tanecikleri başlangıçta ayırt edilemez fermiyon veya bozonlar şeklinde işleme sokarak yaklaşabilirdik . KM bize

1. Tüm tanecikler ayırt edilemezler
2. Tüm tanecikler ya fermiyonlardır veya bozonlardır. Değişime göre bir taneciğin dalga fonksiyonunun tek/ çift simetrisi, taneciğin fermiyon veya bozon olması ile saptanır.

olduğunu söyler.

FERMİYON – Fermi-Dirac istatistiğine uyan bir tanecik;

çok-tanecik dalga fonksiyonu, herhangi bir eşdeğer tanecik çiftinin değişimine göre antisimetriktir (işaret değiştirir): $P_{12}\psi = -\psi$

½ tamsayılı spin

e^-, proton, ^3He

Tek hal doldurma sayısı: $n_i = 0$ veya $n_i = 1$, başka olasılık yok!

BOZON – Bose-Einstein istatistiğine uyan bir tanecik;

çok-tanecik dalga fonksiyonu, herhangi bir eşdeğer tanecik çiftinin değişimine göre simetriktir (işaret değiştirmez)

^4He, H_2, fotonlar — tamsayılı spin

n_i = kısıtlamasız, herhangi bir sayı

^6Li, ^7Li, D, D^+ ne tür bir taneciktir?

Enerjisi ε_i ve dejenereliği g_i olan i seviyesini dikkate alarak

$$\Omega(\{n_i\}) = \prod_{i=1}^{t} \frac{\omega(n_i, g_i)}{N!}$$

nasıl yazılacağını anlamaya çalışıyoruz. Daha önce, ε_i seviyeleri g_i-kat dejenere olmuşlardan ziyade dejenere olmamış haller için $\Omega(\{n_i\})$'yi dikkate almıştık.

Her bir sistem türü için sonuçları genelleştirmeden önce bazı basit örneklerle oynayalım.

3 dejenere hal: A, B, C (haller küp içindeki tanecik için x, y, z doğrultuları olabilirdi)

2 tanecik: 1, 2

A	B	C
1	2	
1		2
2	1	
2		1
	1	2
	2	1
1,2		
	1,2	
		1,2

Eğer tanecikler ayırt edilebilir ve doldurulabilirlikle ilgili hiçbir kısıtlama yoksa ayırt edilebilir düzenlemelerin toplam sayısı 3^2'dir. Bunun dejenere olmayan haller için belli bir doldurma sayısı dizini dejenereliğinden, $\frac{N!}{\prod n_i!}$ farklı olduğunu not edin.

Tanecikler tarafından doldurulan her bir dejenere seviye için tanecik ayırt edilemezliğini düzeltmek için bir faktörümüz vardır:

$$\omega(\overset{\text{tanecikler}}{n},\overset{\text{atomik hal dejenereliği}}{g}) = g^n$$

N! ile bölüyoruz.

$$\Omega_B(\{n_i\}) = \frac{\prod_{i=1}^{t} \omega(n_i, g_i)}{N!} = \frac{\prod_{i=1}^{t} g_i^{n_i}}{N!}$$

Bizim durumumuzda $\frac{3^2}{2!} = 4.5$ olur ki tamsayı değildir, bu nedenle doğru toplam yol sayısı için $\frac{g^n}{n!}$ sadece bir yaklaşık değer olabilir.

Şimdi F–D sistemine gidin

doldurma sayısı 0 veya 1, ayırt edilemez tanecikler, bu nedenle $g \geq n$.

$\omega_{FD}(n,g) = \left[\dfrac{g!}{(g-n)!}\right]\dfrac{1}{n!}$

g hallerinden herhangi birinde önce uyarmayı koyun, 2. olarak g-1'in herhangi birinde, sonra taneciklerin ayırt edilemezliği için n! ile bölün. Son olarak, "deliklerin" ayırt edilemezliği için (g – n)! ile bölün.

$$\Omega_{FD}(\{n_i\}) = \frac{\prod_{i=1}^{t} \omega_{FD}(g_i, n_i)}{N!} = \frac{\prod_{i=1}^{t} \left[\dfrac{g_i!}{(g_i - n_i)!n!}\right]}{N!}$$

A	B	C
X	X	
X		X
	X	X

$g = 3,\ n = 2$

$\omega_{FD} = \dfrac{3!}{2!1!} = 3$

Şimdi B–E için

Kombinatoriyal faktör nedir?

n tanecik

g ayırt edilebilir haller → g–1 ayırt edilemez kısımlar

n ayırt edilemez tanecik ve g–1 ayırt edilemez kısımları mümkün olan tüm sıralamalarda yerleştirin.

$$\omega_{BE}(N,g) = \frac{(n+g-1)!}{n!(g-1)!}$$

$$\Omega_{BE}(\{n_i\}) = \frac{\prod_{i=1}^{t} \omega_{BE}(n_i, g_i)}{N!} = \frac{\prod_{i=1}^{t} \dfrac{(n_i + g - 1)!}{n_i!(g-1)!}}{N!}$$

bizim durumumuz için $\dfrac{(2+3-1)!}{2!(3-1)!} = \dfrac{4!}{2!2!} = 6$

A	B	C
XX		
	XX	
		XX
X	X	
X		X
	X	X

bizim örneğimiz için $\omega_{FD} < \omega_B < \omega_{BE}$

$3 \quad 4.5 \quad 6$

daima doğru $-\omega(n_i,g_i)$faktörleri $\Omega(\{n_i\})$'dekilerle terim terim karşılaştırın. Bu dejenere bir seviye için $\overline{n}_i$'nin BE için daima en büyük FD için en küçük olduğu anlamına gelir. Niçin?

BE, düzeltilmiş Boltzmann ve FD'ye ait $\overline{n}_i$ için genel, özenle çıkarılmış sonuca başlamadan önce düzeltilmiş Boltzmann istatistiği için μ ve q arasında bir bağlantı türetmemiz gerekecektir.

$$A = -kT \ln Q = -kT \ln (q^N/N!) = -NkT \ln q + kT \ln N!$$

büyük N için ln N! = N ln N – N. Bu Stirling yaklaşımıdır. Çok, çok yararlı.

$$\begin{aligned} A &= -NkT\ln q + NkT\ln N - NkT \\ \mu \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} &= -kT\ln q + kT\ln N + NkT(1/N) - kT \\ &= -kT\ln q + kT\ln N \\ &= -kT\ln(q/N) \end{aligned}$$

$$-\frac{\mu}{kT} = \ln(q/N)$$

$$e^{-\mu/kT} = q/N$$

$q = Ne^{-\mu/kT}$ çok uygun bir formu

ε_i seviyesinde, N içinden bir tanecik bulma olasılığı

$$P_i = \frac{\overline{n}_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

$$\overline{n}_i = Ne^{-\varepsilon_i/kT}/q$$

P_i'nin standard tanımı ve istatistiksel mekaniksel değerleri

q'yu $\overline{n}_i = Ne^{-\varepsilon_i/kT}/(Ne^{-\mu/kT}) = \dfrac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}}$ ile değiştirin.

Bu $\bar{n}_i$ için düzeltilmiş Boltzmann sonucudur. $\varepsilon_i < \mu$ olduğunda, düzeltilmiş Boltzmann geçerliliğinin temel varsayımına aykırı düşerek $n_i > 1$ olur. Keza $T \to 0$ olduğunda, dolu olan yegane seviyeler $\varepsilon_i \le \mu$ olanlardır. $\varepsilon_i > \mu$ ve T = 0 olduğunda n_i = 0'dır. Ayrıca μ'nün T bağımlılığı türetmesinden

$$\mu = -kT \ln (q/N)$$

$\lim_{T\to 0} \mu = 0$ olduğunu kaydedin.

O halde $T \to 0$ iken, $\varepsilon_i = 0$'da yegane dolu seviye için doluluk $\overline{n}_{\varepsilon=0} = 1$. 'dir.

$T \to 0$ iken ve $\overline{n}_i^B$, 1 ile kıyaslanabilir olduğunda, düzeltilmiş Boltzmann istatistiğinin BE veya FD ile değiştirilmesi gereği açıktır.

Öne sürün (μ, V ve T'nin sabit tutulduğu Büyük Kanonik Topluluklar Topluluğu için türetilmiş, Hill sayfa : 431 – 439)

$$\overline{n}_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \pm 1}$$

+1, FD'dir
– 1 BE'dir
1 yok, B'dir

Bu eşitlik $\overline{n}_i^{FD} < \overline{n}_i^{B} < \overline{n}_i^{BE}$ beklentisine uyar

$T \to 0$ limitinde

$\varepsilon_i = \mu$	$\varepsilon_i < \mu$	$\varepsilon_i > \mu$
$\overline{n}_i^{BE} \to \infty$	< 0 (imkansız)	0
$\overline{n}_i^{FD} \to \frac{1}{2}$	1	0
$\overline{n}_i^{B} \to 1$	∞(yasaya aykırı)	0

Öncelikle $\overline{n}_i$'nin taneciklerin toplam sayısına doğru olarak normalize edilişi için "tam" sonuçtan emin olalım

$$N = F\sum_i \overline{n}_i = F\sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \pm 1}$$

normalizasyon düzeltme faktörü

dolayısı ile

$$F = \frac{N}{\sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \pm 1}}$$

normalizasyon faktörü

$$\overline{n}_i = F\overline{n}_i = \frac{N}{(e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \pm 1)\sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT} \pm 1}}$$

normalize edilmiş "tam" sonuç

normalizasyon için kontrol edilmiş olarak yaklaşık sonuç

Şimdi tüm j'ler için $e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT} \gg 1$ Boltzmann yaklaşımını yapın

± 1 faktörleri küçüktür ve ihmal edilebilir, bu nedenle:

$$\overline{n_i} = \frac{N}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \sum_j e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} =$$

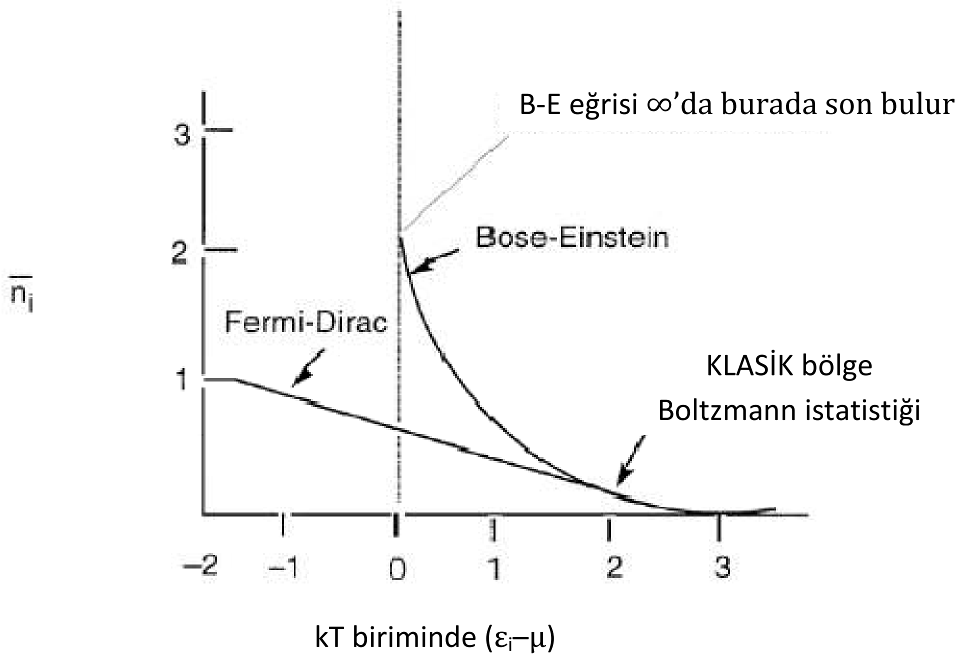
$$\overline{n_i} = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

DOĞRU OLARAK BOLTZMANN İSTATİSTİĞİ SONUCUNA İNDİRGENİR!

$\overline{n_i}$ için FD ve BE dağılım fonksiyonlarını çizin. $\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT}$ ’ye karşı $\overline{n_i}$

Not edin:

* FD için $\overline{n_i}$, 1’den büyük olamaz
* BE için $\varepsilon_i = \mu$ olduğunda $\overline{n_i}$, ∞’a gider
* $\bar{n}_i \approx 1$ olduğunda artık düzeltilmiş Boltzmann’ı kullanmamıza izin verilmez.



Büyük ε_i–μ ve bunun sonucunda büyük $e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}$ veya $\overline{n_i} \ll 1$ için

$$\overline{n}_i^{FD} = \overline{n}_i^{BE}$$

ve bu doluluk sayıları eşit olduğunda

$$\overline{n}_i << 1 \,!$$

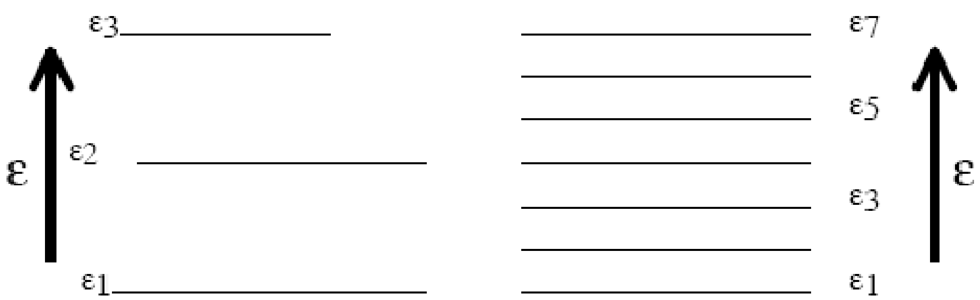
"Sıradan" sıcaklıklarda atom ve moleküllerin çoğu $n_i \ll \Gamma$ veya $q \gg N$ olduğu Boltzmann rejimindedir. Bu durumda, FD ve BE istatistikleri arasında fark yoktur. Molekülün fermiyon ya da bozon oluşu fark etmez. Dolayısı ile geliştirdiğimiz Boltzmann istatistiği çok geniş koşullar ve moleküller için geçerlidir.

İSTİSNALAR: ^4He ve H_2, BOZONdurlar.
0K'ye yakın T'de gibi işlem görmelidirler.

^3He FERMİYONdur.
0K'ye yakın T'de gibi işlem görmelidir.

İstisnaların düşük T'deki moleküller ve hafif atomlar olduğuna dikkat edin. Zira taneciklerin kütlelerini azalttığınızda, tanecik halleri arasındaki enerji aralıkları, daha az sayıda olası hale neden olarak, büyür. Eğer daha az sayıda hal var olursa $\overline{n}_i$ artar ve sonunda FD ve BE istatistikleri arasındaki fark görülebilir hale gelir.

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$



HAFİF TANECİK

* $\overline{n}_i$ daha büyüktür
* FD veya BE istatistiklerini kullanmak gerekebilir

AĞIR TANECİK

* $\overline{n}_i$ daha küçüktür

"Normal" sıcaklıklarda >~20K, ^3He, ^4He ve H_2 Boltzmann istatistiği ile incelenebilir.

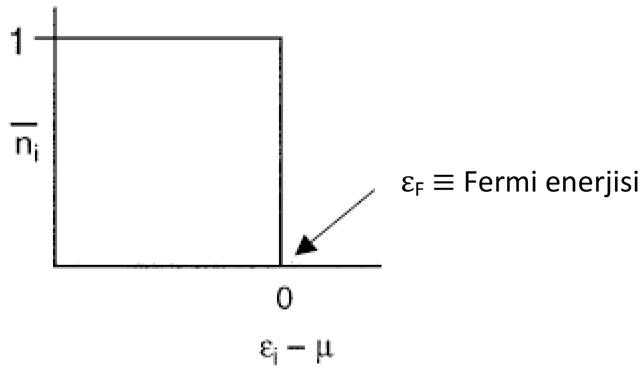
Dolayısı ile burada sıcaklık da bir rol oynar. Bundan gelecek sefer söz edeceğiz.

FAKAT ELEKTRONLAR, $\overline{n_i}$ değerleri $\simeq$ 1 olduğundan tüm "normal" sıcaklıklarda (< 3000K) FERMİYON olarak işlem görmelidir.

Bir altın kristalini oluşturan Au atomlarının değerlik elektronları tüm kristalde delokalize haldedir. Bu elektronlar kristal içinde elektron gazı olarak düşünülebilir. Bu, elektronların enerji seviyelerinin kutu-içinde-tanecik enerji seviyeleri olduğu bir serbest elektron modeli olarak adlandırılır. Herbir elekton halindeki ortalama elektron sayısı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile verilir.

$$\boxed{\overline{n_i}} = \boxed{\frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1}} \qquad \text{F.D.}$$

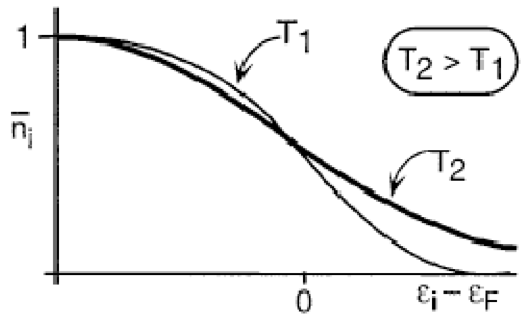
T = 0'da



Her hali artan enerji sırasında 1 e^- ile doldururuz. e^-'ların bittiği enerji $\varepsilon_i = \mu$'dür. Katı Hal Fiziği dilinde T = 0'da bir e^-'nin sahip olabileceği maksimum enerji olan

$\mu \equiv \varepsilon_F$ FERMİ ENERJİSİ'dir.

T > 0K'de



T artırıldığında elektronlar dolu halden dolu olmayan hallere geçerler. $\overline{n}_i > 1$ olmasına izin verilmediğinden dolu olmayan hallere geçmelidirler. Bu metallerde iletkenliğin kaynağıdır. [Kursun ikinci yarısında bu konuda daha fazla bilgi]

Ders Dışı

B-E ve F-D Tanecikleri için Alternatif $\overline{n}_i$ Türetilmesi

Kanonik p. f.

$$Q = \sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\}) e^{-\beta n_i \varepsilon_i}$$
$$= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \left[\omega(n_i) e^{-\beta n_i \varepsilon_i}\right]$$

(gerçekte bu, haller, i ve doldurma sayıları, $\{n_i\}$ dizinleri üzerinden bir toplamdır)

$\omega(n_i)$, ε_i tek-tanecik enerji seviyesine n_i taneciğin yerleştirilmesinin ayırt edilebilir yollarının sayısıdır.

$\omega(n)$ formu, tanecik istatistiğine bağlıdır.

Eğer bu toplamı hesaplamak mümkün olsaydı, $\overline{n}_i$'yi

$$\overline{n}_i \equiv -kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_i}\right)_{V,T,N} = \frac{-kT}{Q}\frac{\partial Q}{\partial \varepsilon_i}$$
$$= -\frac{kT}{Q}\sum_{\{n_i\}}\left(\frac{-n_i}{kT}\right)\Omega(\{n_i\}) e^{-\beta n_i \varepsilon_i}$$
$$= \frac{\sum_{\{n_i\}} n_i \Omega(\{n_i\}) e^{-\beta n_i \varepsilon_i}}{Q} \equiv \overline{n}_i .$$

'den hesaplayabilirdik.

Şimdi Q'yu tanımlayan doldurma sayıları üzerinden toplamda maksimum terimi veren doldurma sayıları, $\{n_i\}$, tek dizinini bularak Q'yu yaklaşık olarak hesaplayacağız. Yaklaştırma, Q'yu toplamdaki bu maksimum terimin değerine eşitlemektir. Haller, i, üzerinden toplam geriye kalır.

Bu yaklaşım ancak eğer toplamdaki maksimum terim doldurma sayıları farklı dizinine karşı gelen herhangi bir terimden çok büyük ise geçerli olabilir.

Bu, istatistiksel mekanikde olağan ve yararlı bir yaklaşımdır.

Toplamdaki maksimum terimi bulun, Q_M adını verin ve $Q_M \approx Q$ kabul edin.

$$A = -kT \ln Q_M$$

$$-\beta A = \ln Q_M = \sum_i{}' \left\{\ln[\omega(n_i)] - \beta \varepsilon_i n_i\right\},$$

Sadece Q'yu tanımlayan toplamdaki maksimum terimi veren doldurma sayıları tek dizinini muhafaza ettik.

$\sum_i{}'$ ‘daki üs işareti $\quad N = \sum_i n_i \quad$ sınırlamasını gösterir.

Sınırlamalı toplamın, sınırlamasız toplamla yer değiştirebileceği şekilde bu sınırlamanın uygulamaya konulması için Lagrange çarpanlarını kullanın,

$$-\beta A = \ln Q_M = \underbrace{\sum_i}_{\text{sınırlamasız toplam}} \left\{ \ln\left[\omega(n_i)\right] - \beta\varepsilon_i n_i \right\} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{seçilecek değer}}}{\lambda} \underbrace{\left(\sum_i n_i - N \right)}_{=0}$$

$$-\beta\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = -\lambda$$

ama $\left(\dfrac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = \mu$ $\qquad$ Böylece ; $\lambda = \beta\mu = \dfrac{\mu}{kT}$.

λ için türetilen özgün değeri yerine koyun,

$$-\beta A = \sum_i \left\{ \ln\left[\omega(n_i)\right] - \beta(\varepsilon_i - \mu)n_i \right\} - N\beta\mu \,,$$

yeniden düzenleyin

$$N\beta\mu - \beta A = \sum_i \left\{ \ln\left[\omega(n_i) - \beta(\varepsilon_i - \mu)n_i\right] \right\}$$

ve termodinamik özdeşliği kullanın

$$G = N\mu = A + pV$$

$$\beta(N\mu - A) = \beta pV = \ln Q + N\beta\mu = \sum_i \left\{ \ln\left[\omega(n_i)\right] - \beta(\varepsilon_i - \mu)n_i \right\}$$

Şimdi $\omega(n_i)$ için özel formları seçiyoruz ve $\beta p V$ için yukarıdaki eşitlikte yerine koyuyoruz. Henüz Q’nun Q_M ile yaklaşımından söz edilmediğini not edin.

A. **Düzeltilmiş Boltzmann**

g_i, tek-tanecik ε_i enerji seviyesinin dejenereliğidir ve n_i, ε_i enerji seviyesindeki topluluktaki taneciklerin sayısıdır.

$$\omega_B = \frac{g^n}{n!}$$
$$\ln \omega_B = n \ln g - n \ln n + n$$
$$\beta p V = \sum_i \{ n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i - \beta(\varepsilon_i - \mu) n_i \}$$

bu toplamdaki maksimum terimi elde etmek için herbir n_i'ye göre türev alırız. Herbir n_i için

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_i} (\beta p V) \right)_{V,T,N} = \{ \ln(g_i) - \ln n_i - 1 + 1 - \beta(\varepsilon_i - \mu) \} = 0, \quad \text{böylece}$$
$$n_i^B = g_i e^{-\beta\varepsilon_i} e^{\beta\mu}$$

(ekstremumun maksimum olup minimum olmadığını sağlayan $\frac{\partial^2 (\beta p V)}{\partial n_i^2} = -(1/n_i) < 0$ olduğunu kaydedin)

q = $Ne^{-\beta\mu}$ olduğundan $e^{\beta\mu}$ yerine N/q konulduğunda standard düzeltilmiş Boltzmann sonucunu elde ederiz.

$$\frac{\overline{n}_i^B}{N} = \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{q},$$

daha da ötesinde, βpV'yi tanımlayan $\{n_i\}$ dizinleri üzerinden orijinal toplamı, toplamdaki maksimum terimi veren özgün $\{n_i\}$ dizini ile değiştirdiğimizde

$$\beta p V = \sum_i \left\{ n_i \ln \frac{g_i}{n_i} + n_i - \beta(\varepsilon_i - \mu) n_i \right\}$$
$$\frac{g_i}{n_i} = e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$
$$n_i \ln(g_i / n_i) = n_i \beta(\varepsilon_i - \mu).$$

elde ederiz.

Böylece ideal gaz yasası olan

$$\beta p V = \sum_i n_i = N$$

elde edilir.

B. **Fermi-Dirac**

$$\omega_{FD}(g,n)=\frac{g!}{n!(g-n)!}$$

$$\beta pV=\sum_i \left\{\ln\left[\omega(n_i)-\beta(\varepsilon_i-\mu)n_i\right]\right\}$$

$$\beta pV=\sum_i \left\{g_i\ln g_i-g_i-n_i\ln n_i+n_i-(g_i-n_i)\ln(g_i-n_i)+(g_i-n_i)-\beta(\varepsilon_i-\mu)n_i\right\}$$

$$-g_i+n_i+(g_i-n_i)=0$$

$\{n_i\}$ dizinleri üzerinden toplamdaki ekstremum terimi, $\frac{\partial}{\mathrm{d}n_i}$ alınması ve sonuç=0 yapılmasıyla elde edilir.

Tüm i değerleri için $\left(\frac{\partial(\beta pV)}{\partial n_i}\right)_{V,T,N}=\left\{\ln(g_i-n_i)-\ln n_i-\beta(\varepsilon_i-\mu)\right\}=0$

$$\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}=\beta(\varepsilon_i-\mu)$$

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

Böylece

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

$$n_i^{FD}=g_i\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1},$$

Q'daki toplamı, maksimum terimi, Q_M ile değiştirerek

$$\beta pV=\sum_i \left\{g_i\ln g_i-n_i\ln n_i-g_i\ln(g_i-n_i)+n_i\ln(g_i-n_i)-\beta(\varepsilon_i-\mu)n_i\right\}$$

$$=\sum_i \left\{g_i\ln g_i-g_i\ln(g_i-n_i)+n_i\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}-\beta(\varepsilon_i-\mu)n_i\right\}$$

ancak $\{n_i\}$ dizinleri üzerinden toplamdaki maksimum değere sahip terim için

$$\ln\frac{g_i-n_i}{n_i}=\beta(\varepsilon_i-\mu)$$

ve { }'deki son iki terim sadeleşir.

$$\beta pV = -\sum_i g_i \ln\frac{g_i - n_i}{g_i} = -\sum_i g_i \ln\left(1 - \frac{n_i}{g_i}\right)$$
$$= -\sum_i g_i \ln\left(1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}\right)$$
$$= -\sum_i g_i \ln\left(\frac{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1 - 1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}\right)$$
$$= \sum_i g_i \ln\left(\frac{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}}\right) = \sum_i g_i \ln\left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}\right]$$

ideal gaz yasası olmayan yukarıdakileri elde ederiz. Ancak, yüksek ε'da

$$\ln\left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}\right] \to e^{\beta(\mu - \varepsilon)}$$

zira $x \ll 1$ için

$$\ln(1 + x) = \ln 1 + \frac{1}{1 + 0}x + \ldots$$
$$\approx x$$

ve $x = e^{\beta(\mu-\varepsilon)}$ için $\varepsilon \gg \mu$ olduğunda $\quad e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \ll 1$.

Böylece ideal gaz yasası!

$$\beta pV = \sum_i g_i e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} = \sum_i g_i e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i}$$
$$e^{-\beta\mu} = (q/N)$$
$$\beta pV = \sum_i \frac{N g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} = N\frac{q}{q} = N$$

elde edilir.

C. **Bose-Einstein**

$$\omega_{BE}(n_i) = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

Böylece

$$\ln\omega_{BE}(n_i) = \sum_i \left\{(g_i + n_i - 1)\ln(g_i + n_i - 1) - (g_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - 1)\ln(g_i - 1) + g_i - 1\right\}$$
$$= \sum_i \left\{(g_i + n_i - 1)\ln(g_i + n_i - 1) - n_i \ln_i n_i - (g_i - 1)\ln(g_i - 1)\right\}$$

$$\beta pV = \ln Q + N\beta\mu = \sum_{\{n_i\}} \left\{\ln\omega_{BE}(n_i) - \beta(\varepsilon_i - \mu)n_i\right\}.$$

β*p*V'ye en büyük katkıyı yapan doldurma sayıları dizini

$$\left(\frac{\partial(\beta pV)}{\partial n_i}\right)_{V,T,N} = 0 = \ln(g_i + n_i - 1) + \frac{g_i + n_i - 1}{g_i + n_i - 1} - \ln n_i - \frac{n_i}{n_i} - \beta(\varepsilon_i - \mu)$$ 'den elde edilir.

böylece

$$\ln\frac{g_i+n_i-1}{n_i}=\beta(\varepsilon_i-\mu)$$

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

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

$g_i \gg 1$ olduğundan her zamanki sonucu elde ederiz

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

ve $\varepsilon_i = \mu$ olduğunda payda ortadan kalkar n_i^{BE} çok büyük olabilir. Bu *Bose-Einstein* kısaltmasıdır. Eğer $\varepsilon_i < \mu$ ise negatif doldurma sayısı anlamsız sonucu elde edilir.

D. **Maksimum Terim Yaklaşımının Doğruluğu**
(Hill, Ek II, sayfa 478-480'e bak.)

t({n_i}, toplamdaki tipik bir terim ve Σ' ise

$$\sum_i n_i = N$$

kesin sınırlamasını belirleyen olmak üzere

$$Q\equiv\sum_{\{n_i\}}{}' \prod_{n_i}\left[\omega(n_i)e^{-\beta\varepsilon_i n_i}\right]\equiv\sum_{\{n_i\}} t(\{n_i\})$$

$\prod_{n_i}\left[\omega(n_i)e^{-\beta\varepsilon_i n_i}\right]$,'nin maksimum değerini veren doldurma sayıları özel dizininden, $\{\hat{n}_i\}$

sapmalarda kuvvet serisi olarak toplamda t({n_i}) tipik teriminin değerini genişletin.

$$t_M = t(\{\hat{n}_i\}).$$

$\{\hat{n}_i\}$ dizini ve t_M değerini bulmak üzere tüm n_i değerleri için

$$0=\frac{\partial}{\partial n_i}\left[\omega(n_i)e^{-\beta\varepsilon_i n_i}\right]$$

gereksinimini önceden kullanmıştık.

Bu nedenle,

$$\ln t(\{n_i\})=\ln t(\{\hat{n}_i\})+\frac{1}{2}\sum_i \delta n_i^2\frac{\partial^2\ln\omega(\hat{n}_i)}{\partial n_i^2}.$$

Açılımda sıfır olmayan ilk terim ikinci türevleri içerir çünkü ilk türevlerin hepsinin sıfır olması gerekirdi (maksimum terim için koşul)

$$\frac{\partial\ln t(\{\hat{n}_i\})}{\partial n_i}=0$$

ve $e^{-\beta \varepsilon_i n_i}$ terimi, ekstremum koşulunda "kullanılır.'' Bu nedenle, Q'nun gerçek değeri $\{n_i\}$ üzerinden toplamda maksimum terim değeri terimleri

$$Q = Q_M \left(1 + \sum_{\{\delta n_i\}}{}' \quad \exp\left[\frac{1}{2} \sum_i \delta n_i^2 \frac{\partial^2 \ln \omega(\hat{n}_i)}{\partial n_i^2} \right] + \ldots \right)$$

olarak verilir; fakat, $\{\hat{n}_i\}$ dizininin $t(\{n_i\})$'yi maksimum yaptığını gösterdiğimiz için, ikinci türevlerin tümü negatif olmalıdır. Bu, Q_M'in çarpma faktörünün $x > 0$ olmak kaydıyla $(1 + e^{-x})$ olduğu anlamına gelir, dolayısı ile $Q \approx Q_M$'dir. Bu yargıyı güçlendirmek için ikinci türevleri hesaplamamız ve keza exp[ ]'nin birçok eklenecek negatif terim içerdiğini fark etmemiz gerekir, bu nedenle $e^{-x} \rightarrow 0$'dır.

Aşağıda listelenen ikinci türevlerin türetilmesi, alıştırma olarak size bırakılmıştır:

İstatistik	$\frac{\partial^2 \ln \omega(\hat{n}_i)}{\partial n_i^2}$
Boltzmann	$-1/n_i$
Fermi-Dirac	$-\frac{g_i}{n_i(g_i - n_i)}$
Bose-Einstein	$-\frac{g_i - 1}{n_i(g_i + n_i - 1)}$