

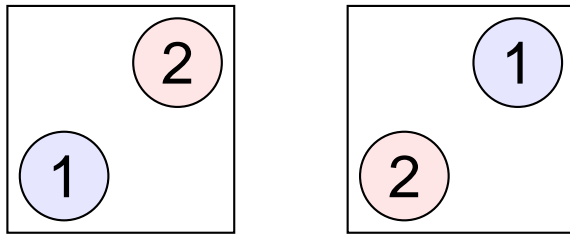
KVANTNA STATISTIČKA FIZIKA

Kvantizacija energijskog spektra

Kvantni efekti ulaze u statističku fiziku na dva načina:

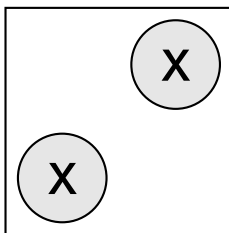
- ▷ princip ne razlikovanja identičnih čestica

klasična fizika



Ovo su dva različita stanja sustava jer se u klasičnoj fizici čestice razlikuju.

kvantna fizika



Čestice se ne razlikuju. Ako se čestice zamjene za mjesta, dobije se opet jedno te isto stanje.

▷ diskretnost energijskog spektra

kvantna fizika

U klasičnoj je fizici energija veličina koja se kontinuirano mijenja i može imati bilo koju vrijednost.

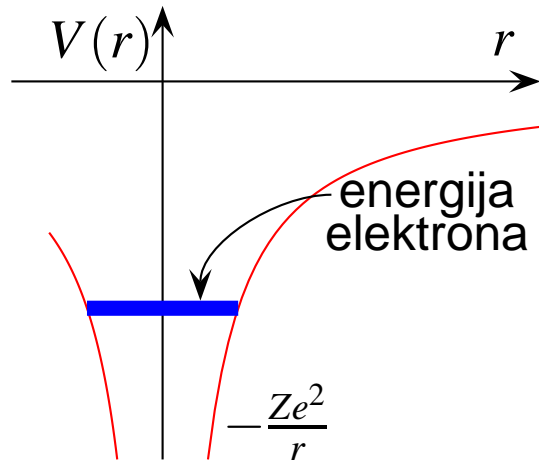
kvantna fizika

U kvantnoj fizici energija **može biti kvantizirana** (diskretna), tj. imati samo točno određene vrijednosti.

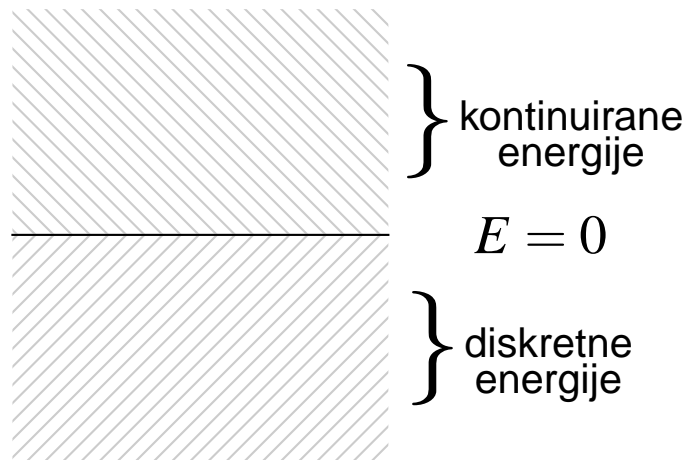
- Diskretnost energije se pojavljuje u slučajevima **prostorno ograničenog gibanja**.
- Ako gibanje nije ograničeno na samo jedan dio prostora, tada je energija kontinuirana kao i u klasičnoj fizici.

Primjeri prostorno ograničenog gibanja

▷ Gibanje elektrona oko jezgre.

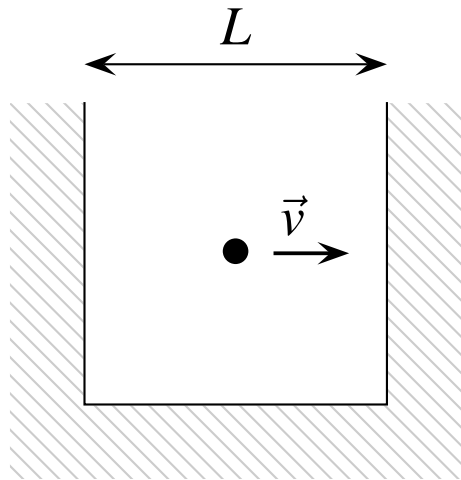


Elektroni koji imaju energiju manju od nule vezani su uz jezgru i ne mogu se daleko udaljiti od jezgre. Zbog ograničenog područja gibanja energija je diskretna.



Elektroni koji imaju energiju veću od nule, osjećaju privlačnu silu jezgre, ali se mogu udaljiti u beskonačnost. Energija može imati bilo koju vrijednost veću od nule, tj. kontinuirana je.

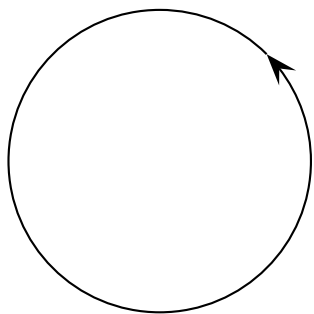
- ▷ gibanje čestice u potencijalnoj jami s beskonačno visokim zidovima (zatvorena kutija).



Čestica se ne može gibati izvan područja dužine L pa su energije diskretne. Razmak između dopuštenih energija je

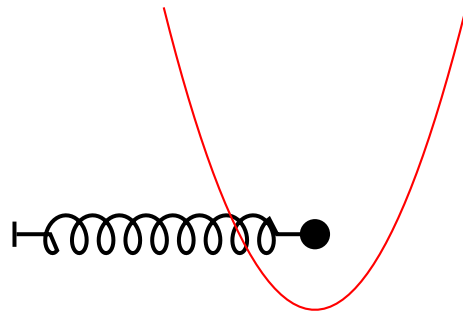
$$\Delta E \sim \frac{1}{L^2} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} 0$$

- ▷ Gibanje po kružnici



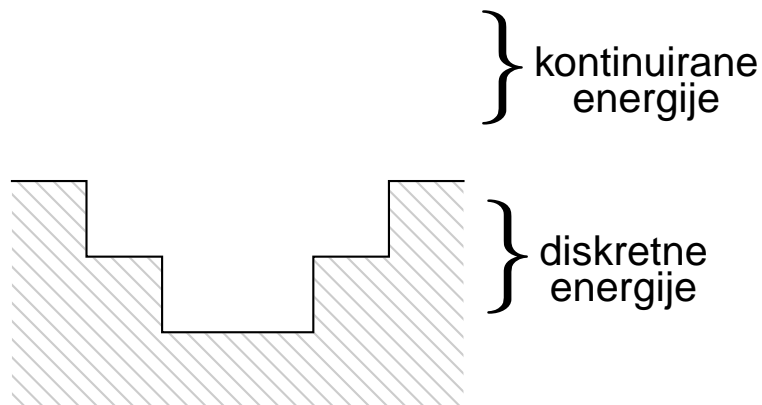
Čestica koja se giba po kružnici također ima ograničeno područje gibanja pa su energije diskretne.

▷ Opruga (harminički oscilator)



Čestica vazana oprugom može se gibati samo u ograničenom području pa su energije uvijek diskretne.

▷ Gibanje u potencijalu koji ima "rupu"



Čestica koja se giba u potencijalu s "rupom" ima kontinuirane energije u području vrijednosti koje dopuštaju čestici da pobjegne beskonačno daleko od rupe, te diskretne energije u području vrijednosti potencijalne rupe.

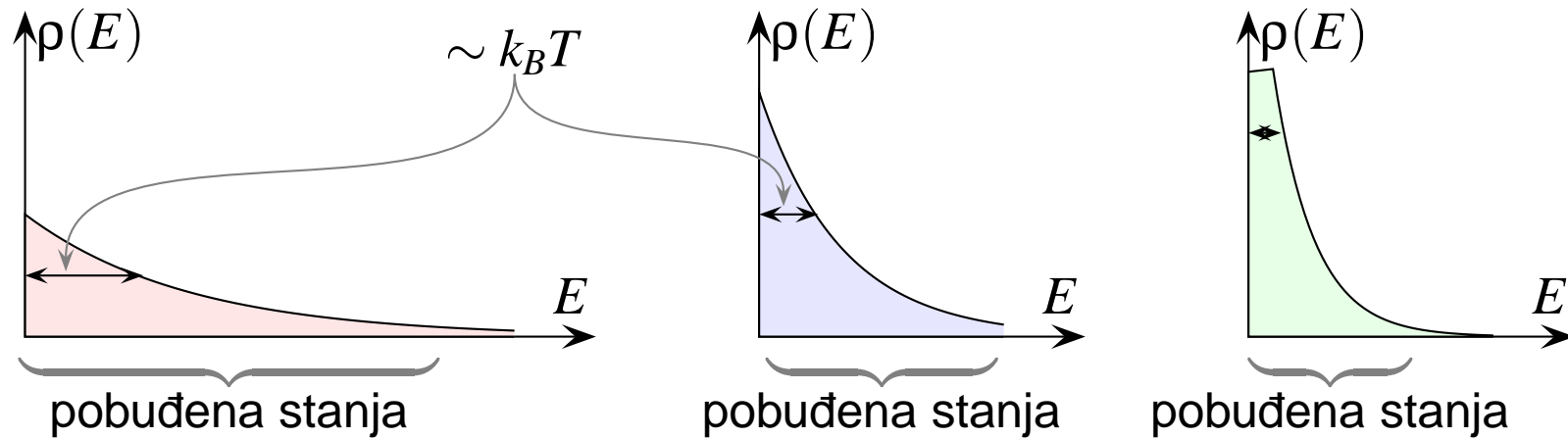
- ▷ U kvantnoj fizici nije bilo koja vrijednost energije dopuštena. Struktura dopuštenih energijskih vrijednosti naziva se **energijski spektar**. Energijski spektar ovisi o sustavu koji se promatra.
- ▷ Uvijek postoji stanje koje ima najnižu konačnu energiju (nije $-\infty$). To se stanje zove **osnovno stanje**.
- ▷ Stanja više energije od osnovnog su **pobuđena stanja**. Pobuđena stanja mogu imati diskretni i kontinuirani spektar.
- ▷ Diskretne vrijednosti energijskog spektra su indikacija lokaliziranog (prostorno ograničenog) gibanja čestice, ili tz. vezanih stanja. Kontinuirane vrijednosti energije su indikacija prostorno neograničenog gibanja.
- ▷ Ako postoje diskretno i kontinuirano područje energija, tada su diskretne energije između energije osnovnog stanja i kontinuiranog područja energija.

- ▷ U klasičnoj fizici sve vrijednosti energija su dopuštene.
- ▷ Na bilo kojoj konačnoj temperaturi, ma koliko ona mala bila, uvijek postoji dio čestica koji se nalazi u pobuđenim stanjima.
- ▷ Zbog toga je:

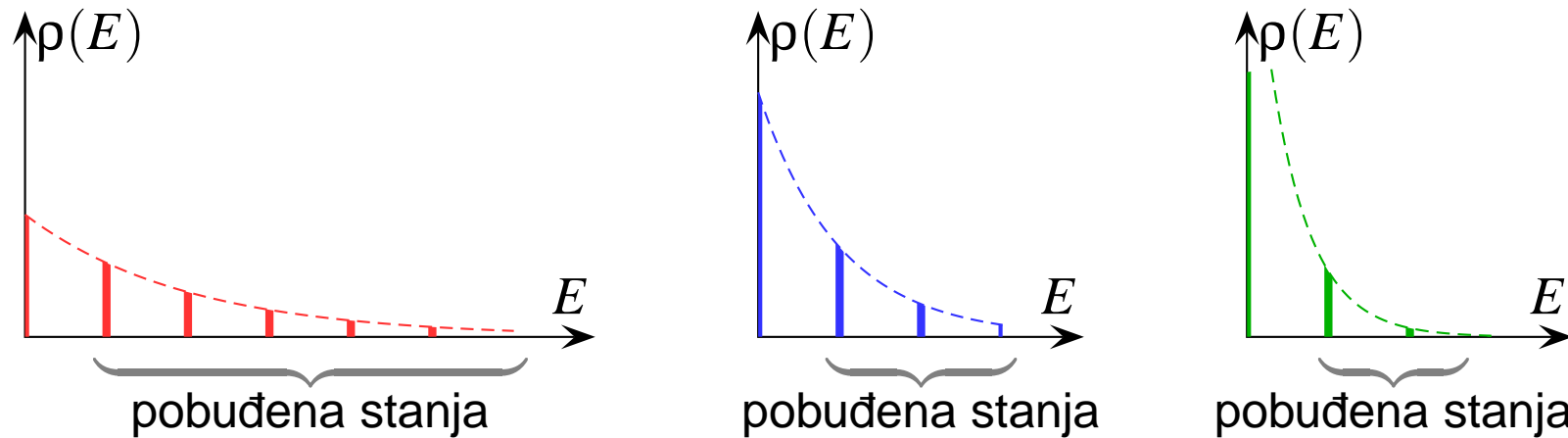
$$\bar{E} \sim k_B T \quad \Rightarrow \quad U \sim T \quad \Rightarrow \quad C_V \sim \text{konst.},$$

što je u suprotnosti s 3. zakonom termodinamike.

- ▷ Ovaj problem s 3. zakonom termodinamike., te pojavu da ponekad neki stupnjevi slobode daju doprinos prosječnoj energiji a ponekad ne, mogu se razriješiti u kvantnoj fizici uzimajući u obzir diskretnost energijskog spektra.



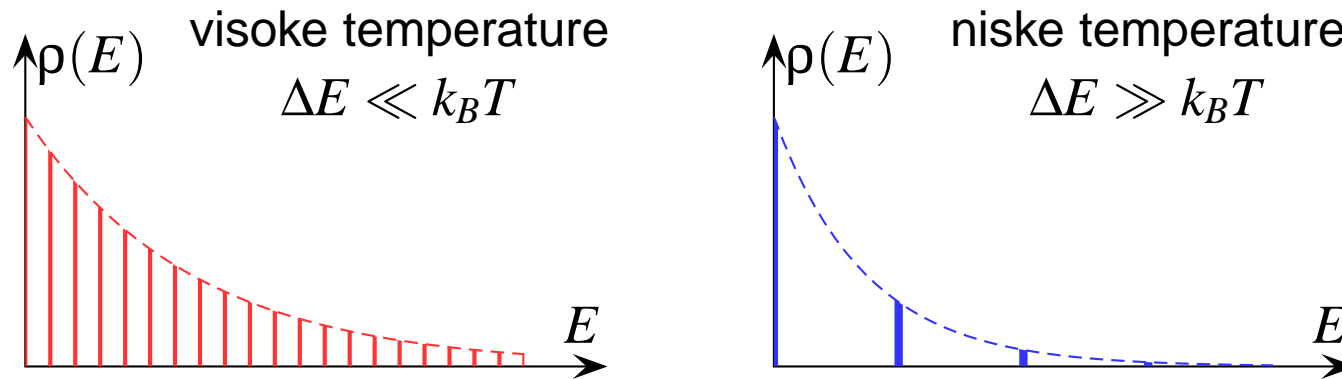
U klasičnoj statističkoj fizici na proizvoljno maloj temperaturi uvijek ima konačan broj čestica u pobuđenim stanjima. Širina područja u kojem se pobuđene čestice nalaze je širine $k_B T$ pa je i prosječna energija $\bar{E} \sim k_B T$.



U kvantnoj fizici, na niskim temperaturama je broj čestica u pobuđenim stanjima eksponencijalno mali.

$$N_2 \sim e^{-\beta (E_2 - E_1)} \quad \text{za 1. pobuđeno stanje}$$

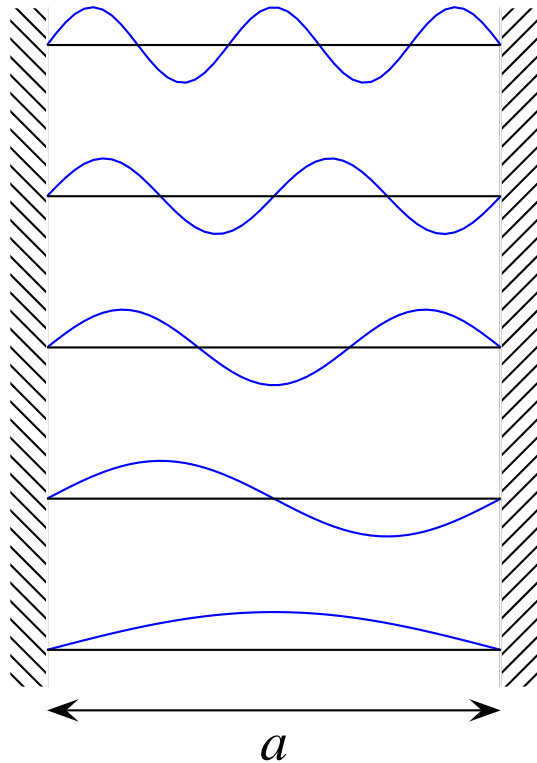
Njihov doprinos prosječnoj energiji je zanemariv, pa ti stupnjevi slobode kao da su zamrznuti. Gotovo sve čestice se nalaze u osnovnom stanju.



U granici visokih temperatura kada je razmak među dopuštenim energijama puno manji od temperature ($\Delta E \ll k_B T$) broj čestica se sporo mijenja s promjenom energije. Kod proračuna prosječne energije zbrajanje po energijama može se zamijeniti s integracijom \Rightarrow klasični rezultat.

U granici niskih temperatura, kada je $\Delta E \gg k_B T$, broj čestica se jako mijenja od jedne do druge energije i nije moguće zamjenjivati zbrajanje s integracijom. Diskretnost energije bitno utječe na vrijednost prosječne energije.

Translacijsko gibanje čestice u zatvorenoj kutiji



Valna duljina:

$$a = n \frac{\lambda_n}{2} \quad \Rightarrow \quad p_n = \hbar k = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{h}{2a} n.$$

Energija:

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

U slučaju gibanja u kutiju oblika kocke dužine brida a :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

Energije:

$$E_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8ma^2} \quad \text{osnovno stanje}$$

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \frac{6h^2}{8ma^2} \quad \text{prva pobuđena stanja}$$

$$E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} = \frac{9h^2}{8ma^2} \quad \text{druga pobuđena stanja}$$

...

Razlika među energijama osnovnog i prvog pobuđenog stanja.

$$\Delta E = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Uvodimo pojam *translacijske temperature*

$$\Theta_{tr} = \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{3h^2}{8ma^2 k_B}$$

Translacijski stupnjevi slobode su aktivni i doprinose prosječnoj energiji kao:

$$\overline{E^{tr}} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{ako je} \quad T \gg \Theta_{tr}$$

Ako je $T \ll \Theta_{tr}$ translacijski stupnjevi slobode su zamrznuti.

Za molekule H_2 mase = $3,3 \cdot 10^{-27}$ kg i $a = 1$ cm:

$$\Theta_{tr} = 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ K}$$

Za elektron mase = $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg i $a = 1$ cm:

$$\Theta_{tr} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ K}$$

Translacijski stupnjevi slobode doprinose prosječnoj energiji kao da imamo kontinuirani spektar kod svih *realnih* temperatura.

Rotacijsko gibanje

Energijski spektar kod rotacijskog gibanja je:

$$E_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

gdje je I moment inercije. Npr. za dvoatomnu molekulu je:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{\underbrace{m_1 + m_2}_{= m_r}} r^2$$

gdje je r udaljenost među atomima, a m_1 i m_2 su im mase.

Uvodimo pojam *rotacijske temperature*:

$$\Theta_{rot} = \frac{E_1^{rot} - E_0^{rot}}{k_B} = \frac{\hbar^2}{I k_B}$$

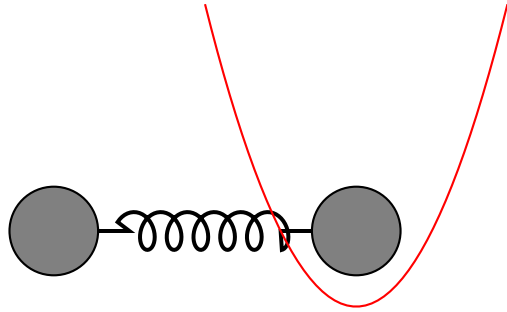
Za $T \gg \Theta_{rot}$ rotacijski stupnjevi doprinose prosječnoj energiji, dok za $T \ll \Theta_{rot}$ rotacijski stupnjevi slobode su zamrznuti.

Promjer raznih molekula:

plin	H ₂	OH	HCl	N ₂	CO	NO	O ₂	Cl ₂
Θ_{rot} (K)	85,4	27,5	15,2	2,9	2,8	2,5	2,1	0,4

Samo u slučaju molekula s vodikom, temperatura rotacijskog gibanja je relativno visoka, od 20 do 80 K. U ostalim slučajevima možemo smatrati da će rotacijski stupnjevi slobode doprinositi ukupnoj energiji ako je temperatura veća od nekoliko kelvina.

Titranje



Titranje se pojavljuje kod višeatomnih molekula. Npr. dvoatomnu molekulu možemo zamisliti kao sustav od dva atoma vezana oprugom.

Dužine veze među atomima u molekulama nisu sasvim krute, nego se mogu rastezati i zakriviti. Istezanje veza može se prikazati kao istežanje opruge, tj. pomoću harmoničkog oscilatora koji ima neku frekvenciju titranja ω .

Energija harmoničkog oscilatora u kvantnoj fizici je kvantizirana:

$$E_n^{osc} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Uvodimo pojam *temperature titranja*:

$$\Theta_{osc} = \frac{E_1^{osc} - E_0^{osc}}{k_B} = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

Ako je $T \ll \Theta_{osc}$, titranje je zamrznuto, a ako je $T \gg \Theta_{osc}$ titranje doprinosi prosječnoj energiji.

Tipične vrijednosti temperatura titranja nekih plinova:

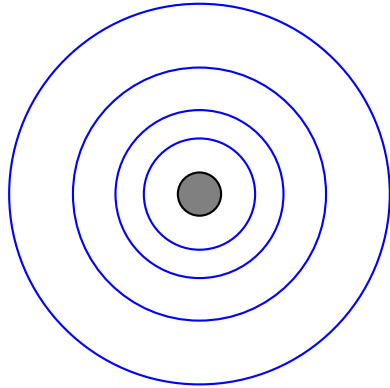
plin	H ₂	OH	HCl	N ₂	CO	NO	O ₂	Cl ₂
Θ_{osc} (K)	6100	5400	4200	3300	3100	2700	2200	810

Na sobnim temperaturama titranje dvoatomnih molekula je zamrznuto. Molekule se ponašaju kao kruti *štapici* koji se ne mogu rastezati ili sabijati.

Kod višeatomnih molekula moguće je da neke vrste titranja imaju manju frekvenciju tako da te vrste titranja mogu dati konačni dopinos prosječnoj energiji.

Elektronsko gibanje u atomima

Da li na atome gledati kao jednu česticu ili kao mnogo čestica (elektroni i jezgra) ?



U slučaju vodikovog atoma energije su:

$$E_n^{at} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV.} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$(13,6 \text{ eV} = 1 \text{ Ry}, 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

Uvodimo temperaturu elektronskih pobuđenja u atomu:

$$\Theta_{el} = \frac{E_2^{at} - E_1^{at}}{k_B} = 118320 \text{ K}$$

Elektronska pobuđenja atoma mogu biti važna samo za sustave kao što su zvijezde, dok na normalnim temperaturama ova se pobuđenja mogu smatrati zamrznutim.

Particijska funkcija

- ▷ Promatramo sustav od N jednakih čestica koje se mogu nalaziti u kvantnim stanjima.

g_1 kvantnih stanja energije E_1
 g_2 kvantnih stanja energije E_2
 g_3 kvantnih stanja energije E_3
... itd. ...

Kažemo da je energija E_i g_i -struko degenerirana.

- ▷ Po Boltzmannovoj raspodjeli, broj čestica energije E_i je

$$N_i \sim g_i \cdot e^{-\beta E_i}.$$

- ▷ Prosječnu vrijednost neke veličine računamo

$$\bar{A} = \frac{\sum_i A_i \cdot g_i \cdot e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}}$$

▷ Prosječna energija:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i \cdot g_i \cdot e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}}$$

▷ Uvodimo particijsku funkciju jedne čestice:

$$z = \sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}$$

▷ Vrijedi da je

$$\sum_i E_i \cdot g_i \cdot e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial z}{\partial \beta}$$

▷ Prosječna energija:

$$\bar{E} = -\frac{\frac{\partial z}{\partial \beta}}{z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$$

▷ Unutrašnja energija:

$$U = N \bar{E} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^N.$$

▷ Uvodimo particijsku funkciju N čestica:

$$Z = \frac{1}{N!} z^N$$

▷ Unutrašnja energija:

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

▷ Slobodna energija:

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

▷ Entropija

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Ovi izrazi mogu se poopćiti na slučaj složenog gibanja čestica, kada osim translacijskog gibanja postoji titranje i rotacijsko gibanje.

▷ Ukupna energija je zbroj raznih doprinosa:

$$E_{i,j,k} = E_i^{tr} + E_j^{rot} + E_k^{osc}$$

pod uvjetom da su pojedine vrste gibanja nezavisne.

(To nije uvijek istina. Npr. titranje može utjecati na moment inercije kod rotacije.)

▷ U tom slučaju je također i degeneracija energijskih nivoa produkt degeneracije pojedinih vrsta gibanja:

$$g_{i,j,k} = g_i^{tr} \cdot g_j^{rot} \cdot g_k^{osc}$$

▷ Particijska funkcija:

$$\begin{aligned}
 z &= \sum_{i,j,k} g_{i,j,k} \cdot e^{-\beta E_{i,j,k}} = \sum_{i,j,k} g_i^{tr} \cdot g_j^{rot} \cdot g_k^{osc} \cdot e^{-\beta(E_i^{tr} + E_j^{rot} + E_k^{osc})} \\
 &= \underbrace{\sum_i g_i^{tr} \cdot e^{-\beta E_i^{tr}}}_{z_{tr}} \cdot \underbrace{\sum_j g_j^{rot} \cdot e^{-\beta E_j^{rot}}}_{z_{rot}} \cdot \underbrace{\sum_k g_k^{osc} \cdot e^{-\beta E_k^{osc}}}_{z_{osc}} \\
 &= z_{tr} \cdot z_{rot} \cdot z_{osc}
 \end{aligned}$$

▷ Particijska funkcija sustava od N istih čestica:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{N!} (z_{tr} \cdot z_{rot} \cdot z_{osc})^N \\
 &= \underbrace{\left(\frac{1}{N!} z_{tr}^N \right)}_{Z_{tr}} \cdot \underbrace{\left(z_{rot}^N \right)}_{Z_{rot}} \cdot \underbrace{\left(z_{osc}^N \right)}_{Z_{osc}}
 \end{aligned}$$

▷ Slobodna energija

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \left[\ln \left(\frac{1}{N!} z_{tr}^N \right) + \ln z_{rot}^N + \ln z_{osc}^N \right] \\ &= F_{tr} + F_{rot} + F_{osc} \end{aligned}$$

gdje je

$$F_{tr} = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N!} z_{tr}^N \right) \quad \text{translacijski doprinos slobodnoj energiji}$$

$$F_{rot} = -k_B T \ln z_{rot}^N \quad \text{rotacijski doprinos slobodnoj energiji}$$

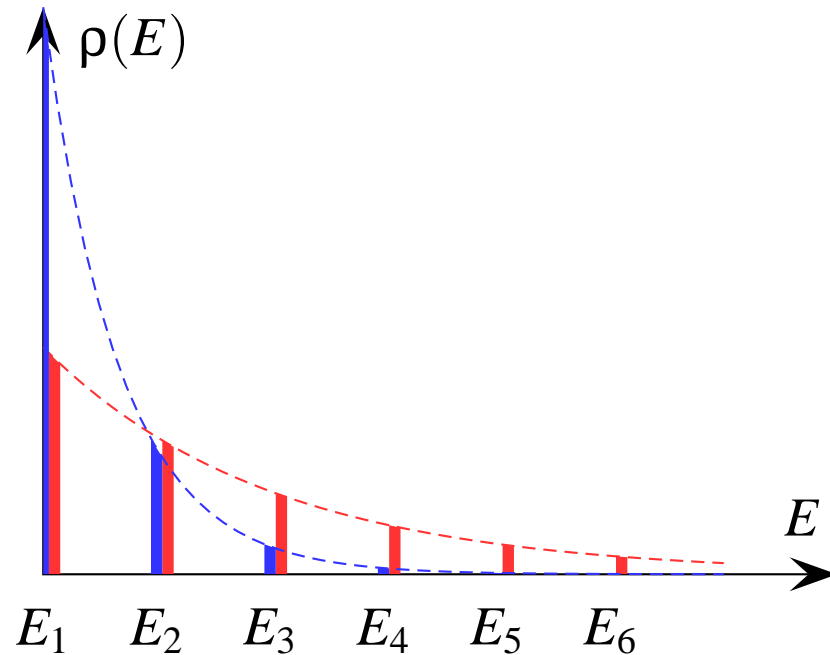
$$F_{osc} = -k_B T \ln z_{osc}^N \quad \text{doprinos titranja slobodnoj energiji}$$

- ▷ Faktor $1/N!$ pridružen je translacijskim stupnjevima slobode jer on postoji i kada je doprinos ostalih stupnjeva zanemariv.
- ▷ Faktor $1/N!$ ne doprinosi unutrašnjoj energiji ali je važan kod proračuna entropije kada se čestice ne razlikuju.
- ▷ Ako se sustav sastoji od više vrsta čestica, tada

$$N! \rightarrow N_1!N_2!\dots$$

gdje su N_1 broj čestica prve vrste, N_2 broj čestica druge vrste, . . . itd.

3. zakon termodinamike - objašnjenje



Unutrašnja energija:

$$U = N \frac{\sum_i E_i \cdot g_i \cdot e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}}$$

Na dovoljno niskim temperaturama, na koje se 3. zakon termodinamike i odnosi, dovoljno je promatrati osnovno i prvo pobuđeno stanje. Broj čestica u stanjima više energije zanemarivo je mali:

$$N_1 \gg N_2 \gg \underbrace{N_3 \gg N_4 \dots}_{\text{zanemarujemo}}$$

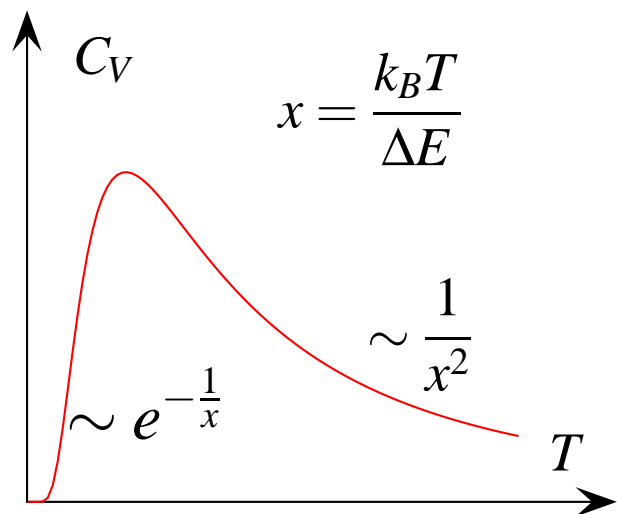
▷ Unutrašnja energije

$$\begin{aligned} U &= N \frac{\sum_i E_i \cdot g_i \cdot e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}} \approx N \frac{E_1 g_1 e^{-\beta E_1} + E_2 g_2 e^{-\beta E_2}}{g_1 e^{-\beta E_1} + g_2 e^{-\beta E_2}} \\ &= NE_1 + \frac{(E_2 - E_1) g_2 e^{-\beta(E_2 - E_1)}}{g_1 + g_2 e^{-\beta(E_2 - E_1)}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{na dovoljno niskim} \\ \text{temperaturama} \end{array} \right\} \\ &\approx NE_1 + (E_2 - E_1) \frac{g_2}{g_1} e^{-\beta(E_2 - E_1)} \end{aligned}$$

▷ Toplinski kapacitet

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx Nk_B \frac{g_2}{g_1} \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 e^{-\beta \Delta E}$$

gdje je $\Delta E = E_2 - E_1$.



U području niskih temperatura toplinski kapacitet je produkt dva divergirajuća člana, prvi ($\sim 1/T^2$) koji ide u beskonačnost kako $T \rightarrow 0$, te drugi eksponencijalni koji ide prema prema nuli. Divergentno ponašanje eksponencijalnog člana nadvladat će divergenciju prvog člana i kako konačno se dobiva:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0.$$

3. zakon termodinamike posljedica je kvantizacije energijskog spektra.

- ▷ Snižavanjem temperature sve veći broj čestica zauzima kvantna stanja nižih energija, a na jako niskim temperaturama većina ih prelazi u osnovno stanje. Tako se sustav sve više uređuje i entropija smanjuje. U granici apsolutne nule sve će se čestice nalaziti u osnovnom stanju, a entropija će imati minimalnu vrijednost.
- ▷ Ako je g_1 degeneracija osnovnog stanja, tada je broj mogućih razmještaja N čestica u g_1 kvantnih stanja (termodinamička vjerojatnost) na apsolutnoj nuli jednaka:

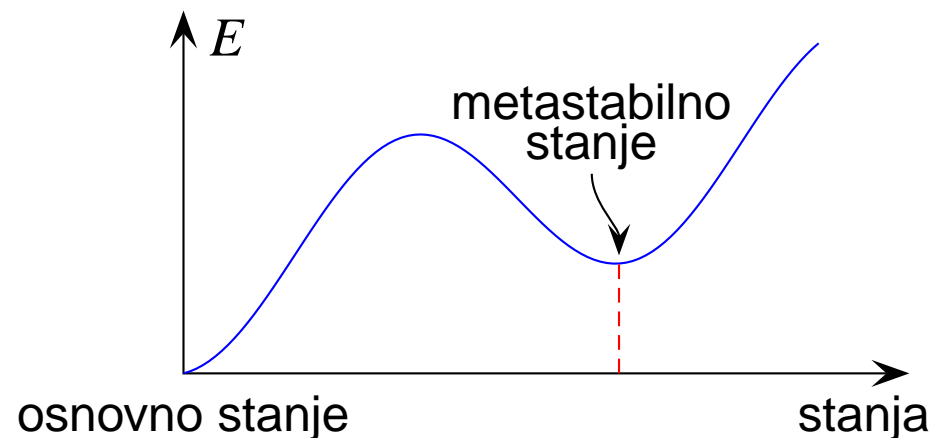
$$B(T = 0) = g_1^N \quad \Rightarrow \quad S = k_B \ln B = Nk_B \ln g_1.$$

Ako je $g_1 = 1$, tada je $S(T = 0) = 0$.

- ▷ U realnim sustavima, unatoč očitom zahtjevu da čestice u blizini apsolutne nule zauzmu osnovno stanje, to se ponekad ne događa. Razlog tome je što je česticama ponekad potrebno **beskonačno mnogo** vremena da bi prešle iz pobuđenog u osnovno stanje. Sustav kao da je ostao zamrznut u stanju više energije.

Primjer: staklo koje nije prešlo u kristalno stanje. Za prelazak u kristalno stanje potrebno je i po tisuću godina.

- ▷ Pobuđeno stanje u kojem je sustav ostao zamrznut naziva **metastabilno stanje**. Da bi sustav prešao iz metastabilnog stanja u osnovno potrebno je proći kroz *barijeru* pobuđenih stanja visoke energije.



Prosječna energija harmoničkog oscilatora

- ▷ U klasičnoj statističkoj fizici

$$\overline{E}_{HO} = k_B T$$

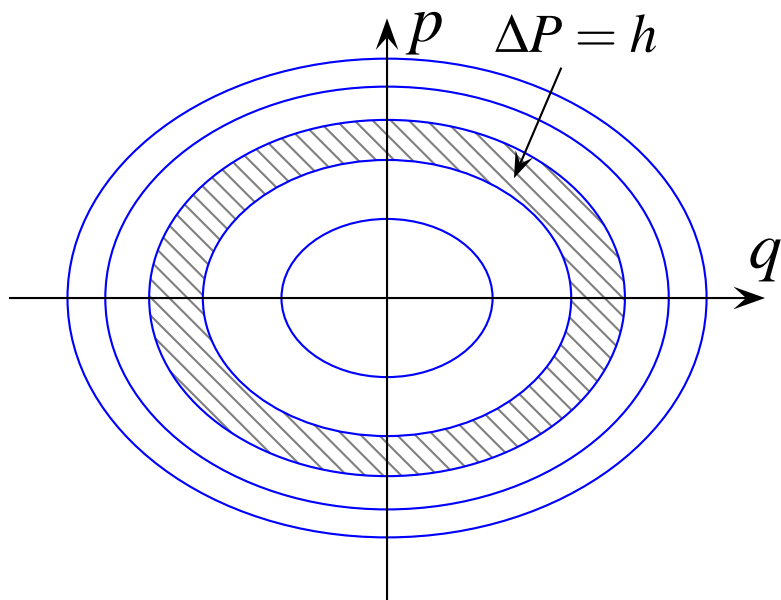
- ▷ Prosječna vrijednost u klasičnoj statističkoj ne ovisi o frekvenciji harmoničkog oscilatora, masi čestice koja oscilira, ili svojstvima sustav koji se promatra. Vrijednost ovisi samo o temperaturi.

- ▷ U kvantnoj statističkoj fizici energija harmoničkog oscilatora je kvantizirana:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- ▷ Tom skupu energija u konfiguracijskom prostoru odgovara familija elipsa:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = E_n \quad \text{ili} \quad \frac{q^2}{a_n^2} + \frac{p^2}{b_n^2} = 1$$



Pri čemu su

$$a_n = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E_n}{m}} \quad b_n = \sqrt{2mE_n}$$

Površina elipse je:

$$P_n = \pi \cdot a_n \cdot b_n = \frac{2\pi E_n}{\omega} = h \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Razlika površine između dviju susjednih elipsa

$$\Delta P = P_{n+1} - P_n = h$$

točno je jednaka Planckovoj konstanti, kao što i treba biti, jer ta površina odgovara jednom kvantnom stanju.

▷ Particijska funkcija (degeneracija je $g_n = 1$):

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \\ &= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \underbrace{\left[1 + e^{-\beta \hbar \omega} + \left(e^{-\beta \hbar \omega} \right)^2 + \left(e^{-\beta \hbar \omega} \right)^3 \dots \right]}_{\text{geometrijski red}} \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \end{aligned}$$

▷ Prosječna energija

$$\bar{E}_{HO} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \dots = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Logaritam particijske funkcije:

$$\ln z = \ln \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] = -\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln \left[1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right]$$

Prosječna energija

$$\begin{aligned} \bar{E}_{HO} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \end{aligned}$$

▷ Klasična granica, $\hbar\omega \ll k_B T$. Tada je

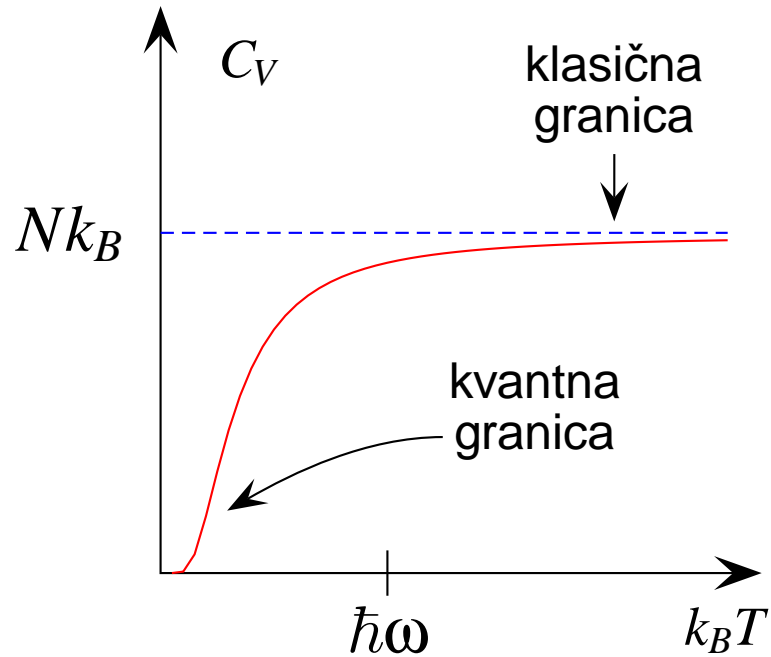
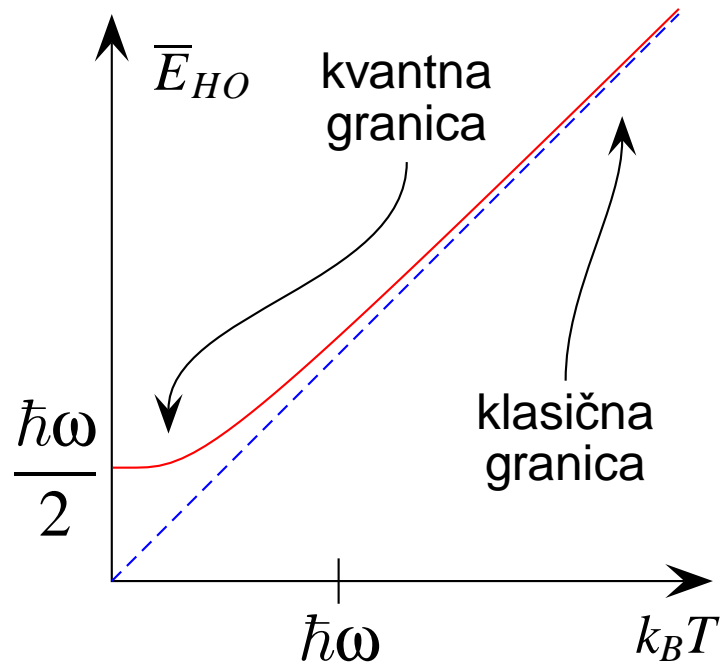
$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \dots$$

pa je:

$$\bar{E}_{HO} \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\underbrace{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1}_{\approx e^{\beta\hbar\omega}}} = k_B T + \frac{\hbar\omega}{2} \approx k_B T.$$

▷ Kvantna granica, $\hbar\omega \gg k_B T$. Tada je

$$e^{\beta\hbar\omega} \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{E}_{HO} \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}$$



$$\frac{d\bar{E}_{OH}}{dT} = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \Rightarrow$$

$$C_{osc}(1 \text{ mol}) = \underbrace{N_A k_B}_R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{4 \sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}$$

▷ Klasična granica, $\hbar\omega \ll k_B T$:

$$C_{osc} \xrightarrow{k_B T \gg \hbar\omega} R$$

▷ Kvantna granica, $\hbar\omega \gg k_B T$:

$$C_{osc} \approx R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Toplinski kapacitet harmoničkog oscilatora ovisi o frekvenciji. Ako je frekvencija harmoničkog oscilatora puno manja od temperature ($\hbar\omega \ll k_B T$), tada harmonički oscilator doprinosi unutrašnjoj energiji i toplinskom kapacitetu kao što to predviđa klasična statistička fizika. S druge strane ako je frekvencija harmoničkog oscilatora puno veća od temperature ($\hbar\omega \gg k_B T$), harmonički oscilator kao da je zamrznut i njegov je doprinos unutrašnjoj energiji i toplinskom kapacitetu zanemariv.