

Statisztikus Fizika Gyakorlat

2016. április 13.

„Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand.

Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933.

Now it is our turn to study statistical mechanics.”

DAVID L. GOODSTEIN

in

STATES OF MATTER

I. rész

Néhány hasznos matematikai formula

1. Gauss-integrál

Vezessük le a következő integrált:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}. \quad (1)$$

Célszerű a kifejezés négyzetét vizsgálni!

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2-y^2} dx dy. \quad (2)$$

Az integrált írjuk át polárkoordinátákba!

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi, \\ y &= r \sin \varphi, \\ dx dy &= r d\varphi dr. \end{aligned} \quad (3)$$

A keresett integrál a következő alakot ölti:

$$I^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r d\varphi dr = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr. \quad (4)$$

Megjegyzés: Vegyük észre, hogy míg a polárkoordinátáknál 0-tól ∞ -ig integráltunk, az eredeti integrálunk $-\infty$ -tól ∞ -ig megy. Itt nem követtünk el semmilyen matematikai hibát ugyanis ezt a szögfüggéssel figyelembe vettük a polárkoordináták segítségével. Végezzünk el még egy változó cserét!

$$\begin{aligned} u &= r^2, \\ \frac{du}{dr} &= 2r \rightarrow dr = \frac{du}{2r}. \end{aligned} \quad (5)$$

Így már elemi integrációs szabályokkal kiértékelhető összefüggésre jutunk:

$$I^2 = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{e^{-u}}{2} du = \pi [-e^{-u}]_0^{\infty} = \pi. \quad (6)$$

A keresett integrál tehát:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}. \quad (7)$$

Egy egyszerű változó cserével lássuk be a Gauss-integrál egyszerű általánosítását:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (8)$$

$$ax^2 = t^2, \quad (9)$$

$$\frac{dt}{dx} = \sqrt{a} \rightarrow dt = \sqrt{a} dx. \quad (10)$$

Kapjuk tehát hogy

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} \frac{dt}{\sqrt{a}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (11)$$

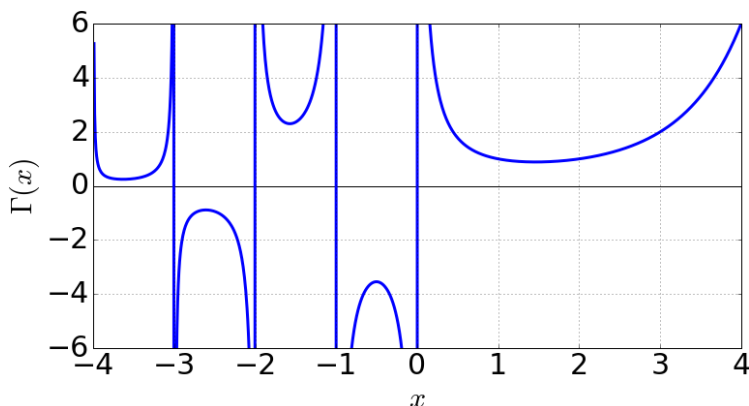
1. Gyakorlat. Lássuk be hogy ha $a > 0$ valós szám akkor:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx+c} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}+c} \quad (12)$$

Útmutatás:

- Alakítsuk teljes négyzetté a kitevőben szereplő polinomot!
- A Gauss-integrál invariáns az integrandus „eltolására”!
- A négyzetes tag együtthatójától egy alkalmas változó cserével szabadulhatunk meg.

2. A Gamma-függvény néhány tulajdonsága



1. ábra. A Gamma függvény

A Gamma-függvény:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt, \quad \operatorname{Re}(x) > 0, \quad (13)$$

A fenti definíció segítségével lássuk be hogy

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \quad (14)$$

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty \underbrace{e^{-t}}_{v'} \underbrace{t^x}_u dt \quad (15)$$

$$= \underbrace{[t^x(-e^{-t})]_0^\infty}_0 - \int_0^\infty \underbrace{-e^{-t}}_v \underbrace{xt^{x-1}}_{u'} dt \quad (16)$$

$$= x \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt \quad (17)$$

$$= x\Gamma(x) \quad (18)$$

ahol kihasználtuk a parciális integrálás szabályát

$$\int u(t)v'(t)dt = u(t)v(t) - \int u'(t)v(t)dt \quad (19)$$

és az alábbi két ismert összefüggést

$$\int e^{\alpha t} dt = \frac{e^{\alpha t}}{\alpha}, \quad (20)$$

$$\partial_t t^\alpha = \alpha t^{\alpha-1}. \quad (21)$$

Lássuk be a következő két összefüggést is!

$$\Gamma(1) = 1 \quad (22)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (23)$$

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-t} t^{1-1} dt \quad (24)$$

$$= \int_0^\infty e^{-t} dt \quad (25)$$

$$= [-e^{-t}]_0^\infty = 1 \quad (26)$$

Felhasználva a (14) és (22) összefüggéseket a $\Gamma(x)$ függvényt tetszőleges pozitív egész számokra meghatározhatjuk:

$$\Gamma(2) = 1\Gamma(1) = 1 \quad (27)$$

$$\Gamma(3) = 2\Gamma(2) = 2 \cdot 1 \quad (28)$$

$$\Gamma(4) = 3\Gamma(3) = 3 \cdot 2 \cdot 1 \quad (29)$$

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad n \in \mathbb{N} \quad (30)$$

$$\Gamma(1/2) = \int_0^\infty e^{-t} t^{1/2-1} dt \quad (31)$$

$$= \int_0^\infty \frac{e^{-t}}{t^{1/2}} dt \quad (32)$$

Hajtsuk végre a következő változó cserét:

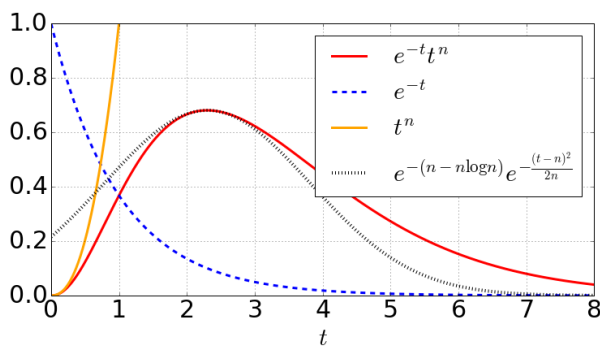
$$u = t^{1/2}, \quad (33)$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{2} \frac{1}{t^{1/2}}. \quad (34)$$

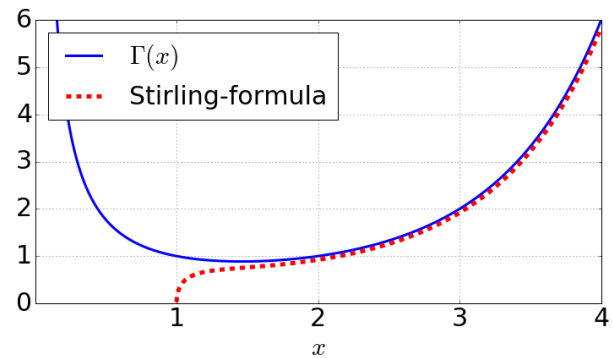
Így kapjuk hogy

$$\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{t^{1/2}} dt = \int_0^\infty e^{-u^2} 2du, \quad (35)$$

$$= \int_{-\infty}^\infty e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}. \quad (36)$$



(a) A Stirling-formula levezetése során alkalmazott közelítés



(b) A Stirling-formula és a Γ -függvény

2. ábra. Stirling közelítés

Termodinamikai határesetek vizsgálata során sokszor fogunk találkozni olyan esetekkel amikor a $\Gamma(n)$ függvényt a $n \gg 1$ értékekre kell kiértékelnünk.

Lássuk be a következő hasznos közelítő formulát:

Stirling-formula:

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right)\right) \quad (37)$$

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^n dt \quad (38)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty e^{-t+n \ln t} dt \\ &= \int_0^\infty e^{-f_n(t)} dt, \\ f_n(t) &= t - n \ln t. \end{aligned} \quad (39)$$

Fejtsük sorba az $f_n(t)$ függvényt a minimuma körül!

$$\partial_t f_n(t) = 1 - \frac{n}{t}, \quad (40)$$

$$\partial_t f_n(t_0) = 0 \rightarrow t_0 = n. \quad (41)$$

Elegendő elvégezni a sorfejtést másod rendig. Azaz a következő közelítéssel élünk:

$$f_n(t) \approx f_n(t_0) + \partial_t f_n(t_0) (t - t_0) + \frac{1}{2} \partial_t^2 f_n(t_0) (t - t_0)^2, \quad (42)$$

$$\partial_t^2 f_n(t) = \frac{n}{t^2} \rightarrow \partial_t^2 f_n(t_0) = \frac{n}{n^2} = \frac{1}{n}, \quad (43)$$

$$f_n(t) \approx n - n \ln n + \underbrace{\partial_t f_n(t_0) (t - t_0)}_{\text{by def}=0} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} \right) (t - n)^2. \quad (44)$$

Vissza írva ezt a (38) kifejezésbe:

$$\begin{aligned} n! &= \int_0^\infty e^{-t} t^n dt \\ &= \int_0^\infty e^{-f_n(t)} dt \\ &\approx e^{-(n - n \ln n)} \int_0^\infty e^{-\frac{(t-n)^2}{2n}} dt. \end{aligned} \quad (45)$$

A kifejezésben szereplő integrál alsó határát kiterjeszthetjük $-\infty$ -ig hiszen feltettük hogy $n \gg 1$:

$$\begin{aligned} n! &\approx e^{-(n - n \ln n)} \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{(t-n)^2}{2n}} dt \\ &= e^{-(n - n \ln n)} \sqrt{2\pi n}. \end{aligned} \quad (46)$$

Ahol felhasználtuk a Gauss-integrálra vonatkozó (8) azonosságot. A kapott eredmény pedig nem más mint maga a (37) Stirling-formula. Sokszor fogunk találkozni a Stirling-formula logaritmusával:

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (47)$$

$$\ln \Gamma(n) \approx n \ln n - n + \mathcal{O}(\ln n) \quad (48)$$

3. D -dimenziós gömb térfogata

Sokszor szükségünk lesz több dimenziós integrálok elvégzésére. Ezen integrálok elvégzésében rendszerint segítségünkre lesz az adott dimenzióbeli gömb térfogata. Vizsgáljuk meg hát hogy hogyan függ a térfogat kifejezése a dimenziótól:

dimenzió	$V_D(r)$	$S_D(r)dr$
1	$2r$	$2dr$
2	πr^2	$2\pi r dr$
3	$\frac{4}{3}\pi r^3$	$4\pi r^2 dr$
\vdots		
D	$C_D r^D$	$C_D D r^{D-1} dr$

Egy adott dimenzióban egy adott sugarú gömb térfogata $V_D(r)$ és a felülete között az alábbi általános összefüggés teremt kapcsolatot:

$$V_D(r) = \int_0^r S_D(\varrho) d\varrho, \quad (49)$$

$$C_D r^D = C_D D \int_0^r \varrho^{D-1} d\varrho \quad (50)$$

Határozzuk meg C_D értékét! Induljunk ki D darab Gauss-integrál szorzatából:

$$\left[\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx \right]^D = \pi^{D/2} \quad (51)$$

Mivel az integrandus „gömb szimmetrikus” ezért elég csak a sugár irányú integrálra koncentrálnunk.

$$\begin{aligned}\pi^{D/2} &= \int \underbrace{e^{-(x_1^2+x_2^2+\dots+x_D^2)}}_{e^{-r^2}} \overbrace{dx_1 dx_1 \dots dx_D}^{DC_D r^{D-1} dr} \\ &= DC_D \int_0^\infty e^{-r^2} r^{D-1} dr\end{aligned}\quad (52)$$

Alkalmazzunk egy változó cserét:

$$u = r^2, \quad (53)$$

$$\frac{du}{dr} = 2r \rightarrow du = 2r dr.$$

$$dr = u^{-\frac{1}{2}} \frac{du}{2} \quad (54)$$

$$\pi^{D/2} = DC_D \int_0^\infty e^{-u} u^{\frac{D}{2}-1} \frac{du}{2}, \quad (55)$$

$$\pi^{D/2} = C_D \frac{D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) = C_D \Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right). \quad (56)$$

A keresett együttható tehát:

$$C_D = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)}. \quad (57)$$

Kiértékelve ezt az összefüggést vissza kapjuk a már ismert együtthatókat:

$$D = 1 \rightarrow C_1 = \frac{\pi^{1/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{\pi^{1/2}}{\frac{1}{2}\Gamma(1/2)} = 2 \quad (58)$$

$$D = 2 \rightarrow C_2 = \frac{\pi^{2/2}}{\Gamma(2)} = \pi \quad (59)$$

$$D = 3 \rightarrow C_3 = \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right)} = \frac{\pi^{3/2}}{\frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \frac{\pi^{3/2}}{\frac{3}{2} \times \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{\pi}{\frac{3}{2} \times \frac{1}{2}} = \frac{4}{3}\pi \quad (60)$$

4. Pauli mátrixok és $\frac{1}{2}$ -spin algebra

4.1. A $\hat{\rho}$ sűrűségmátrix általános tulajdonságai

Kvantumos rendszerek statisztikus vizsgálatában kulcs szerep jut a $\hat{\rho}$ sűrűségmátrixnak:

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha|, \quad (61)$$

ahol $|\alpha\rangle$ a rendszer valamely tiszta állapotát jelöli és a $w_{\alpha} > 0$ valószínűségi súlyok összege egységnyi:

$$\sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1. \quad (62)$$

$$\psi = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (63)$$

Ezekből

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger, \quad (64)$$

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad (65)$$

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 \leq 1. \quad (66)$$

Az utolsó egyenlőség tiszta állapotokra áll fenn, azaz ha igaz, hogy

$$\hat{\rho} = |\varphi\rangle \langle \varphi|. \quad (67)$$

Megjegyzés: A legegyszerűbb a 66. egyenletből megkapni, hogy mennyire tiszta az állapot.

4.2. Két állapotú kvantum rendszerek

A legegyszerűbb nem triviális kvantum rendszer két állapottal bír. Gondoljunk egy magányos elektron spin szabadsági fokára! Ebben az esetben a két dimenziós Hilbert-teret kifeszítő bázisvektorok választhatóak például a spin z komponensének sajátvektorjaiként:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (68)$$

Egy általános tiszta állapot ezek lineár kombinációjaként áll elő:

$$|\varphi\rangle = a |\uparrow\rangle + b |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (69)$$

Az állapotok normáltsága megszorítja a két kifejtési együtthatót:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1, \rightarrow aa^* + bb^* = 1. \quad (70)$$

Ezen a Hilbert-téren ható hermitikus operátorok, mint például a $\hat{\rho}$ sűrűségmátrix, a Pauli-mátrixok $\sigma_{x,y,z}$ és az egység mátrix σ_0 segítségével kifejezhetők.

Pauli-mátrixok:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (71)$$

Identitás:

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (72)$$

A teljesség igénye nélkül tekintsünk át néhány a Pauli-mátrixokra vonatkozó hasznos azonosságot! A Pauli-mátrixok négyzete az egység, illetve két Pauli-mátrix szorzata a harmadik mátrixszal arányos (sorrendtől függően $\pm i$ faktoral):

$$\sigma_i \sigma_j = i \varepsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \sigma_0. \quad (73)$$

Vezessük be a Pauli-mátrixokból alkotott $\vec{\sigma}$ vektort:

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (74)$$

A (73) szorzat szabályokból következik hogy:

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) (\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = a_p \sigma_p b_q \sigma_q \quad (75)$$

$$= i \varepsilon_{pqk} a_p b_q \sigma_k + \delta_{pq} a_p b_q \sigma_0 \quad (76)$$

$$= (\vec{a} \cdot \vec{b}) \sigma_0 + i (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma} \quad (77)$$

Mivel a Pauli-mátrixok nyoma eltűnik ezért tetszőleges lineár kombinációik nyoma is eltűnik:

$$\text{Tr} ((\vec{a} \cdot \vec{\sigma})) = 0. \quad (78)$$

Szintén a szorzat szabályok és a nyomtalanság következménye hogy

$$\text{Tr}((\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) \sigma_i) = 2a_i. \quad (79)$$

Pauli-mátrixok lineárkombinációjának determinánsa az együttható vektor hosszának négyzetével arányos:

$$\det(\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) = -\vec{a} \cdot \vec{a} = -a^2, \quad (80)$$

ahol

$$a = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}. \quad (81)$$

Vizsgáljuk meg hogy egy általános 2×2 -es hermitikus mátrix mikor lehet egy rendszer sűrűség mátrixa! Induljunk a legáltalánosabb alakból:

$$\hat{\rho} = d_0 \sigma_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma} = d_0 \sigma_0 + d_x \sigma_x + d_y \sigma_y + d_z \sigma_z \quad (82)$$

$$= \begin{pmatrix} d_0 + d_z & d_x - i d_y \\ d_x + i d_y & d_0 - d_z \end{pmatrix} \quad (83)$$

Mivel a Pauli-mátrixok nyoma zérus, ezért σ_0 együtthatóját (65) egyértelműen meghatározza:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1 \rightarrow d_0 = \frac{1}{2}. \quad (84)$$

A $\hat{\rho}^2$ -re vonatkozó (66) kritérium a \vec{d} vektor hosszára ró megszorítást:

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 = \text{Tr} \left((d_0 \sigma_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma}) (d_0 \sigma_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma}) \right) \quad (85)$$

$$= \text{Tr} ((d_0^2 + d^2) \sigma_0) = 2 (d_0^2 + d^2). \quad (86)$$

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 \leq 1 \rightarrow 0 \leq d \leq \frac{1}{2}. \quad (87)$$

4.3. Példák

a) Tiszta állapot:

A kétállapotú kvantumrendszer egy tetszőleges állapotát szokás a Bloch-gömb θ és ϕ szögeivel paraméterezni:

$$|\varphi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\uparrow\rangle + e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\downarrow\rangle. \quad (88)$$

Számítsuk ki ebben a tiszta állapotban a sűrűség mátrixot:

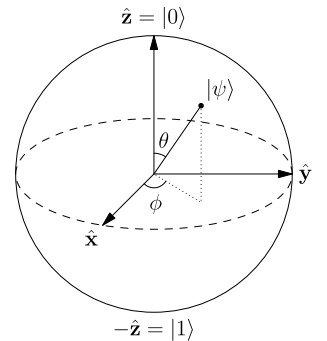
$$\hat{\rho} = |\varphi\rangle \langle\varphi| \quad (89)$$

$$\hat{\rho} = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + e^{-i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} |\uparrow\rangle \langle\downarrow| \quad (90)$$

$$+ e^{i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} |\downarrow\rangle \langle\uparrow| + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \quad (91)$$

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} \\ e^{i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} & \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos(\theta) & e^{-i\phi} \sin(\theta) \\ e^{i\phi} \sin(\theta) & 1 - \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (92)$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\sigma_0 + \sin(\theta) \cos(\phi) \sigma_x + \sin(\theta) \sin(\phi) \sigma_y + \cos(\theta) \sigma_z) \quad (93)$$



3. ábra. A Bloch-gömb

$$d = \frac{1}{2} \rightarrow \text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad \text{Tr} \hat{\rho}^2 = 1 \quad (94)$$

b) Teljesen kevert állapot:

Határozzuk meg a $|\uparrow\rangle$ és $|\downarrow\rangle$ állapotok $1/2$ valószínűséggel vett statisztikus keverékének sűrűség mátrixát:

$$\hat{\rho} = \frac{|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|}{2}, \quad (95)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{2}. \quad (96)$$

$$d = 0 \rightarrow \text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad \text{Tr} \hat{\rho}^2 = \frac{1}{2} \quad (97)$$

c) Részlegesen kevert állapot

Határozzuk meg a $|\uparrow\rangle$ és $|\downarrow\rangle$ állapotok p valószínűséggel vett statisztikus keverékének sűrűség mátrixát:

$$\hat{\rho} = p |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + (1-p) |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \quad (98)$$

$$= \begin{pmatrix} p & 0 \\ 0 & 1-p \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{2} + \left(p - \frac{1}{2}\right) \sigma_z \quad (99)$$

$$d = \left(p - \frac{1}{2}\right)^2 \rightarrow \text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad \text{Tr} \hat{\rho}^2 = \frac{1}{2} + 2 \left(p - \frac{1}{2}\right)^2 \quad (100)$$

2. Gyakorlat. Tekintsük egy két állapotú rendszer két ($|\alpha\rangle$ és $|\beta\rangle$) nem ortogonális állapotából ($\langle\alpha|\beta\rangle = x$) p valószínűséggel kevert állapotot. Határozzuk meg $\text{Tr} \hat{\rho}^2$ -t !

II. rész

Állapot számolás

Állapotok száma adott E energia alatt:

$$\text{Klasszikus rendszer: } \Omega_0(E) = \frac{1}{h^N} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) < E} (dp dq)^N \quad (101)$$

$$\text{Kvantumos rendszer: } \Omega_0(E) = \sum_{E_n < E} 1 = \sum_n \Theta(E - E_n) \quad (102)$$

Állapotok száma E és $E + \delta E$ között:

$$\Omega(E, \delta E) = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E) \quad (103)$$

Állapotsűrűség:

$$\omega(E) = \frac{d\Omega_0}{dE} = \lim_{\delta E \rightarrow 0} \frac{\Omega(E, \delta E)}{\delta E} \quad (104)$$

Fázis térfogat elem szabály:

$$h = dp dq \quad (105)$$

Az alábbiakban három egyszerűen számítható rendszer állapotainak számát határozzuk meg klasszikus és kvantumos módszerekkel.

5. Egy darab, dobozba zárt, egy dimenziós részecske

5.1. Klasszikus

A Hamilton-függvény csak a kinetikus energiából származó tagot tartalmazza:

$$H = \frac{p^2}{2m}. \quad (106)$$

Egy adott E energia alatti állapotok a fázis térben egy téglalapot jelölnek ki, melynek felülete adja Ω_0 -t:

$$\Omega_0(E) = \int_{H < E} \frac{dp dq}{h} = \frac{2a}{h} \sqrt{2mE}. \quad (107)$$

5.2. Kvantumos

A kvantummechanikai leírás a Schrödinger-egyenlet megoldásával kezdődik.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi = E \psi, \quad (108)$$

$$\psi_k^\infty(x) = e^{ikx}, \quad (109)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (110)$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (111)$$



4. ábra. Klasszikus dobozba zárt részecske fázistere

Itt feltettük hogy egy végtelen rendszert vizsgálunk. A véges rendszer állapotait illetve spektrumát a végtelen rendszerből a megfelelő peremfeltételek kirovásával és azok teljesítésével kapjuk. Vizsgáljuk meg a két leggyakrabban tárgyalt peremfeltételt!

a) Zárt peremfeltétel

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (112)$$

Adott E energián a zárt peremfeltételt teljesítő hullámfüggvény előáll mint a k és a $-k$ hullámszámokhoz tartozó hullámfüggvények lineárkombinációja:

$$\psi_k^{\text{zárt}}(x) = \frac{\psi_k^{\infty}(x) - \psi_{-k}^{\infty}(x)}{2i} = \sin(kx) \quad (113)$$

A peremfeltétel megköti a k hullámszám lehetséges értékét:

$$\psi(a) = 0 \rightarrow k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, \dots, n_{\max}, \quad (114)$$

$$k_{\max} = \frac{n_{\max}\pi}{a}, \quad (115)$$

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_{\max}\pi}{a} \right)^2. \quad (116)$$

Adott E energia alatt lévő állapotok száma tehát

$$\Omega_0(E) = \text{Int} \left[\frac{a}{\pi\hbar} \sqrt{2mE} \right] = \text{Int} \left[\frac{2a}{h} \sqrt{2mE} \right] \quad (117)$$

ahol bevezettük a $\text{Int}[x]$ jelölést x valós szám egész részére.

b) Periodikus peremfeltétel

Ha periodikus peremfeltétellel élünk akkor a végtelen rendszer síkhullám megoldásai megfelelő k hullámszámok mellett már kielégítő megoldásai a Schrödinger egyenletnek:

$$\psi_k^{\text{periodikus}}(x) = \psi_k^{\infty}(x) = e^{ikx}, \quad (118)$$

$$\psi(x+a) = \psi(x), \quad (119)$$

$$\rightarrow e^{ikx} = e^{ikx+ika} \quad (120)$$

$$\rightarrow ka = 2n\pi \quad (121)$$

$$n = -n_{\max} \dots 0 \dots n_{\max} \quad (122)$$

Adott E energia alatt lévő állapotok száma tehát

$$\Omega_0(E) = 2\text{Int} \left[\frac{a}{2\pi} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right] + 1 = 2\text{Int} \left[\frac{a}{h} \sqrt{2mE} \right] + 1 \quad (123)$$

Mindkét peremfeltétel esetén teljesül tehát hogy nagy energiákra a klasszikus állapot-szám jó közelítése a kvantumos kifejezéseknek.

a) zárt peremfeltétel



b) periodikus peremfeltétel



5. ábra. Kvantumos dobozba zárt részecske hullámszámtérben



6. ábra. Dobozba zárt részecske állapotainak száma

6. Rotátor

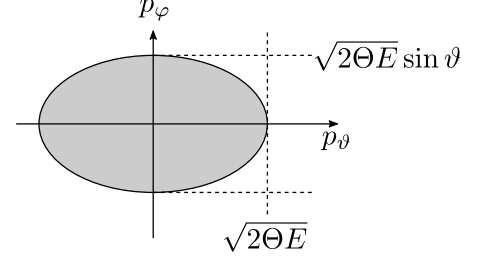
A rotátor egy egy térbeli tömegpont melynek r távolsága a koordináta rendszer közép-pontjától időben állandó, azaz

$$\frac{d}{dt}r = \dot{r} = 0. \quad (124)$$

6.1. Klasszikus

Fejezzük ki a pozíció és a sebesség vektorokat gömbi polárkoordináta rendszerben

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad \dot{\vec{r}} = r \begin{pmatrix} \dot{\vartheta} \cos \vartheta \cos \varphi - \dot{\varphi} \sin \vartheta \sin \varphi \\ \dot{\vartheta} \cos \vartheta \sin \varphi + \dot{\varphi} \sin \vartheta \cos \varphi \\ -\dot{\vartheta} \sin \vartheta \end{pmatrix} \quad (125)$$



7. ábra. A rotátor fázisterének impulzus altere

A sebesség négyzete tehát

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 &= r^2 \left(\dot{\vartheta}^2 \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - \frac{\dot{\vartheta} \dot{\varphi} \sin(2\vartheta) \sin(2\varphi)}{2} \right), \\ \dot{y}^2 &= r^2 \left(\dot{\vartheta}^2 \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \frac{\dot{\vartheta} \dot{\varphi} \sin(2\vartheta) \sin(2\varphi)}{2} \right), \\ \dot{z}^2 &= r^2 \dot{\vartheta}^2 \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \quad (126)$$

$$(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = r^2 \left[\underbrace{\dot{\vartheta}^2 (\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \sin^2 \vartheta)}_1 + \dot{\varphi}^2 \overbrace{(\sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi)}^{\sin^2 \vartheta} \right]. \quad (127)$$

A kinetikus energia szögváltozókkal kifejezve a következő alakot ölti

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \quad (128)$$

$$= \frac{1}{2} m r^2 [\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta], \quad (129)$$

$$= \frac{1}{2} \Theta [\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta]. \quad (130)$$

A Lagrange-függvény szokásos deriváltjaiból a szögváltozókhoz konjugált impulzusok

$$\mathcal{L} = E_{kin}, \rightarrow p_{\vartheta} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vartheta}} = \Theta \dot{\vartheta}, \quad p_{\varphi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = \Theta \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}, \quad (131)$$

és a Hamilton-függvény pedig

$$H = E_{kin} = \frac{1}{2\Theta} \left(p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right). \quad (132)$$

Adott E energia alatti állapotok száma az impulzus térben egy ellipszis területének számításával illetve a koordinátákban egy gömb felületének számításával kapható meg

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^2} \int_{H < E} d\vartheta d\varphi dp_{\vartheta} dp_{\varphi}, \quad (133)$$

$$= \frac{1}{h^2} \pi \sqrt{2E\Theta} \sqrt{2E\Theta} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{\text{"t érszög" } = 4\pi}, \quad (134)$$

$$\Omega_0(E) = \frac{2\Theta E}{h^2}. \quad (135)$$

6.2. Kvantumos

A kvantumos leíráshoz egy forgó test Hamilton-operátorából indulunk ki:

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) \cdot (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}})}{2\Theta} = \frac{\hat{L}^2}{2\Theta}. \quad (136)$$

Ennek az operátornak a spektruma

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}. \quad (137)$$

Egy adott E energia és az alatta lévő legnagyobb impulzus momentum érték l_{max} kapcsolata tehát

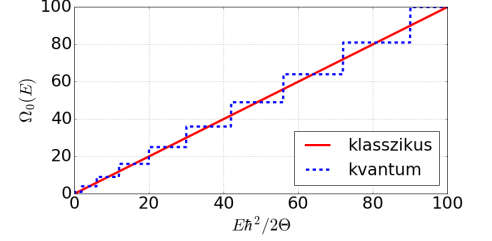
$$l_{max}(l_{max} + 1) = \text{Int} \left[\frac{2\Theta E}{\hbar^2} \right]. \quad (138)$$

Mivel minden l állapot $(2l+1)$ -szeresen degenerált ezért az adott E energia alatti állapotok összege előáll páratlan számok összegeként:

$$\Omega_0(E) = \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) = (l_{max} + 1)^2. \quad (139)$$

A klasszikus kifejezést vissza kapjuk ha $l_{max} \gg 1 \rightarrow l_{max}(l_{max} + 1) \approx (l_{max} + 1)^2$, ekkor

$$\Omega_0(E) \approx \frac{2\Theta E}{\hbar^2}. \quad (140)$$



8. ábra. A klasszikus és kvantumos rotátor állapotainak száma

7. Harmonikus oszcillátor

A harmonikus oszcillátor (és a hidrogén atom ...) sok szempontból az elméleti számítások állatorvosi lova. Határozzuk meg az állapotok számát ebben az egyszerű rendszerben is.

7.1. Klasszikus

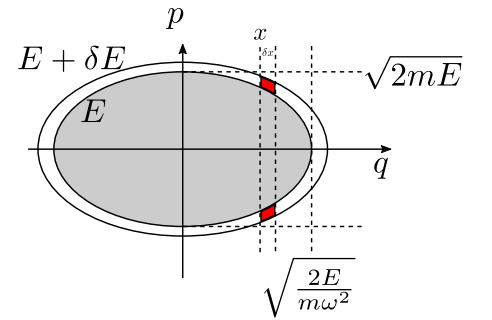
A Hamilton-függvény alakjából

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2, \quad (141)$$

jól látszik hogy egy adott E energia egy ellipszist határoz meg, azaz az állapotok száma

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h} \int_{H < E} dp dq = \frac{1}{h} \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \pi, \quad (142)$$

$$\Omega_0(E) = \frac{E}{\hbar\omega}. \quad (143)$$



9. ábra. Az oszcillátor fázistere

7.2. Kvantumos

A kvantumos állapotszámoláshoz induljunk ki a harmonikus oszcillátor spektrumából:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (144)$$

Azaz egy adott E energia alatt az n index maximális értéke

$$n_{max} = \text{Int} \left[\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right], \quad (145)$$

amiből

$$\Omega_0(E) = \text{Int} \left[\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right] + 1 = \text{Int} \left[\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right]. \quad (146)$$

Itt is látjuk hogy nagy energiákra vagy a $\hbar \rightarrow 0$ határesetben a klasszikus és a kvantumos állapotszám megegyezik.

7.3. Egy érdekes feladat

Mikrokanonikus sokaságot feltételezve lássuk be hogy annak a valószínűsége hogy egy klasszikus harmonikus oszcillátor helyzete x és $x + \delta x$ között van, $P(x, x + \delta x)$, megegyezik az oszcillátor ezen intervallumban eltöltött ideje, $t(x, x + \delta x)$, és a periódus idő, $T_{per} = \frac{2\pi}{\omega}$, hányadosával:

$$P(x, x + \delta x) = \frac{t(x, x + \delta x)}{T_{per}} \quad (147)$$

A kérdéses tartományban töltött idő a tartomány hosszával egyenesen a tartományon történő áthaladás sebességével viszont fordítottan arányos. Az arányossági tényező 2 hiszen odafele és visszafele is időzünk x közelében!

$$t(x, x + \delta x) = 2 \frac{\delta x}{v(x)}. \quad (148)$$

A vizsgált $P(x, x + \delta x)$ valószínűség a megfelelő fázistér térfogatok arányával kifejezve:

$$P(x, x + \delta x) = \frac{2dp(x)\delta x/h}{\Omega(E, \delta E)} = \frac{2 \frac{dp(x)}{dE} \delta E \delta x/h}{\Omega(E, \delta E)} \quad (149)$$

Felhasználva Ω definícióját (101) és a harmonikus oszcillátor állapotainak számát (143) kapjuk, hogy

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{d\Omega_0}{dE} \delta E = \frac{2\pi}{h\omega} \delta E. \quad (150)$$

Felhasználva a harmonikus oszcillátor energiáját

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{mv^2}{2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (151)$$

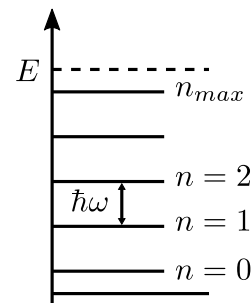
adp/dE derivált (talán nem túl meglepő módon)

$$\frac{1}{\frac{dp}{dE}} = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v. \quad (152)$$

A fentieket visszahelyettesítve (149)-be kapjuk, hogy

$$P(x, x + \delta x) = \frac{2 \frac{1}{v} \delta E \delta x/h}{\frac{2\pi}{h\omega} \delta E} = 2 \frac{\frac{\delta x}{v}}{\frac{2\pi}{\omega}} = \frac{t(x, x + \delta x)}{T_{per}}. \quad (153)$$

q.e.d (nem kvantum elektrodinamika...)



10. ábra. Az oszcillátor spektruma

3. Gyakorlat. Határozzuk meg a klasszikus állapotok Ω_0 számát adott E energia alatt a következő rendszerekre!

1. Pattogó labda

$$H = \frac{p^2}{2m} + gx, \quad x \geq 0 \quad (154)$$

2. Relativisztikus oszcillátor

$$H = c|p| + \frac{1}{2}\alpha\omega^2 x^2, \quad (155)$$

3. Relativisztikus pattogó labda

$$H = c|p| + gx, \quad x \geq 0 \quad (156)$$

III. rész

Termodinamikai mennyiségek mikrokanonikus sokaságból

Ebben a fejezetben a mikrokanonikus formalizmus segítségével néhány alapvető modell rendszer termodinamikai mennyiségeinek származtatását fogjuk vizsgálni.

Entrópia:

Ha a rendszer energiája E és E és $E + \delta E$ között az állapotok száma Ω akkor a rendszer entrópiája:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E) \quad (157)$$

Termodinamikai határesetben használható feltevés:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E) = k_B \ln \omega(E) \delta E = k_B \ln \Omega_0(E) \quad (158)$$

Fundamentális egyenlet:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (159)$$

Hőmérséklet:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} \quad (160)$$

Nyomás:

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \quad (161)$$

Kémiai potenciál:

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \quad (162)$$

Hőkapacitás:

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad (163)$$

8. N darab két állapotú rendszer

Vizsgáljunk egy olyan N részecskéből álló rendszert amelyben egy adott részecske energiája vagy ε vagy $-\varepsilon$. Gondolhatunk itt például egy klasszikus két állapotú spin rendszerre, vagy valamilyen adattárolóban klasszikus bitekre! Jelölje N_+ az ε energiájú részecskék számát illetve N_- a $-\varepsilon$ energiájú részecskék számát. Természetesen

$$N = N_+ + N_- \quad (164)$$

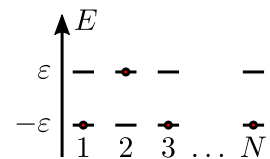
A rendszer teljes E energiája értelem szerűen

$$E = (N_+ - N_-) \varepsilon = M \varepsilon, \quad M = -N, -N + 2, \dots, N \quad (165)$$

Ahol bevezettük az M változót amire gondolhatunk úgy mint a rendszer „mágnesezettsége”.

$$N = N_+ + N_-, \quad N_+ = \frac{N + M}{2} \quad (166)$$

$$M = N_+ - N_-, \quad N_- = \frac{N - M}{2} \quad (167)$$



11. ábra. N darab két állapotú rendszer

Hány olyan konfiguráció van amely energiája $E = M\varepsilon$? Másféleképpen hányféle módon tudunk kiválasztani N felső szintből N_+ -at ?

$$\Omega(E, \delta E) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (168)$$

Az állapotok számának ismeretében az entrópia (158)-nak megfelelően

$$S = k_B \ln \Omega = k_B (\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!). \quad (169)$$

Termodinamikai határesetben $N \rightarrow \infty$, $E/N = \text{const.}$ azaz $M/N = \text{const.}$ Ebben a határesetben alkalmazhatjuk a (47) Stirling-formulát! Elhanyagolva a $\ln N$ -es járulékokat:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (170)$$

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - N - N_+ \ln N_+ + N_+ - N_- \ln N_- + N_- \quad (171)$$

$$= (N_+ + N_-) \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-$$

$$= -N_+ \ln \frac{N_+}{N} - N_- \ln \frac{N_-}{N}$$

$$= -\frac{N_+ + M}{2} \ln \frac{N_+ + M}{2N} - \frac{N_- - M}{2} \ln \frac{N_- - M}{2N}$$

$$S = -k_B N \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right], \quad (172)$$

$$m = \frac{M}{N} = \frac{E}{\varepsilon N}$$

Ha $m = 0$ azaz azok az állapotok amelyekben ugyan annyi $+ \varepsilon$ energiájú állapot mint a $- \varepsilon$ energiájú állapot akkor

$$S = k_B N \ln 2 = k_B \ln 2^N \quad (173)$$

ami várható hiszen ekkor $\Omega = 2^N$. Érdekes megjegyezni hogy az entrópia energia szerinti deriváltja csak negatív energiákra pozitív mennyiség! Pozitív energiákra viszont negatív azaz ezen a tartományon a hőmérséklet negatív! Ez a rendszer tehát termodinamikai értelemben nem „normál” rendszer! Hasonló viselkedést mutat minden olyan rendszer melynek lehetséges energiái korlátos tartományra szorítkoznak.

Az entrópia ismeretében a hőmérséklet

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{\partial S}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon N} \frac{\partial S}{\partial m}. \quad (174)$$

Felhasználva hogy

$$\frac{\partial}{\partial x} (1 + px) \ln(1 + px) = p [\ln(1 + px) + 1], \quad (175)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon N} \frac{\partial S}{\partial m} \quad (176)$$

$$= -\frac{k_B}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial m} \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] \quad (177)$$

$$= -\frac{k_B}{2\varepsilon} \frac{\partial}{\partial m} [(1+m) \ln(1+m) + (1-m) \ln(1-m) - 2 \ln 2] \quad (178)$$

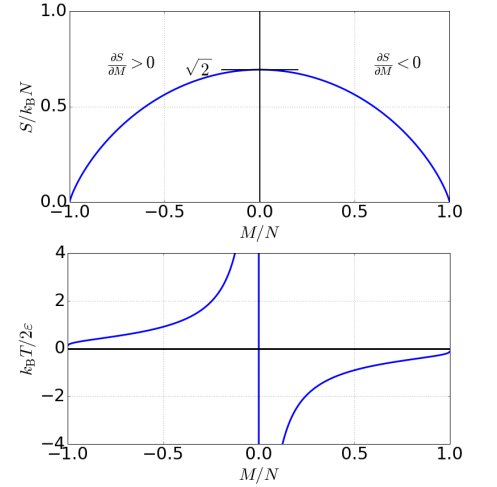
$$= -\frac{k_B}{2\varepsilon} [\ln(1+m) + 1 - \ln(1-m) - 1] \quad (179)$$

kapjuk, hogy

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{1-m}{1+m}. \quad (180)$$

A hőmérséklet, ahogy azt várjuk, intenzív mennyiség hiszen E/N függvénye. Érdekes megjegyezni hogy az entrópia deriváltja $m = \pm 1$ esetén tart $\pm \infty$ -hez. Ennek megfelelően a hőmérséklet mind két esetben zérushoz tart. Exponencializálva a fenti 180 kifejezést

$$e^{2x} = \frac{1-m}{1+m}, \quad x = \frac{\varepsilon}{k_B T}. \quad (181)$$



12. ábra. N darab két állapotú rendszer entrópiája és hőmérséklete

Kifejezve m -et

$$m = \frac{1 - e^{2x}}{1 + e^{2x}} = \frac{e^{-x} - e^x}{e^{-x} + e^x} = -\tanh(x), \quad (182)$$

a hőmérséklet és a rendszer energiája között az alábbi kapcsolatot állapíthatjuk meg:

$$E = -\varepsilon N \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (183)$$

Hasonlóan a pozitív illetve negatív energiájú „részecskék száma”:

$$N_+ = \frac{N + M}{2} = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}, \quad (184)$$

$$N_- = \frac{N - M}{2} = N \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (185)$$

A hőkapacitás a (163) szerint

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{\varepsilon}{k_B T^2} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (186)$$

$$= \frac{\varepsilon^2 N}{k_B T^2} \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} = k_B N \frac{x^2}{\cosh^2 x}, \quad (187)$$

$$= k_B N \frac{\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}. \quad (188)$$

A hőkapacitás alacsony illetve magas hőmérsékletű viselkedésére a cosh függvény tulajdonságaiból következtethetünk. Alacsony hőmérsékleten, azaz $x \rightarrow \infty$

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \underset{x \rightarrow \infty}{=} \frac{e^x}{2}, \quad (189)$$

míg magas hőmérsékleten azaz $x \rightarrow 0$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \cosh x = 1. \quad (190)$$

Ezen

összefüggések

segítségével:

$$T \rightarrow 0, x \rightarrow \infty, \quad C \rightarrow k_B N \left(\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}, \quad (191)$$

$$T \rightarrow \infty, x \rightarrow 0, \quad C \rightarrow \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2}. \quad (192)$$

Amint azt az ábra is mutatja a fajhő hőmérséklet függése maximális egy adott hőmérséklet értéknél. Határozzuk meg ezt a Hőmérséklet értéket!

$$\partial_x C \propto \partial_x \left(\frac{x^2}{\cosh^2 x} \right) = \frac{2x}{\cosh^2 x} - \frac{x^2 2 \sinh x}{\cosh^3 x} = \frac{2x(1 - x \tanh x)}{\cosh^2 x} \quad (193)$$

A derivált két helyen válik zérussá $x = 0$ -ban illetve $x = x_{max}$ -nál ahol

$$1 - x_{max} \tanh x_{max} = 0. \quad (194)$$

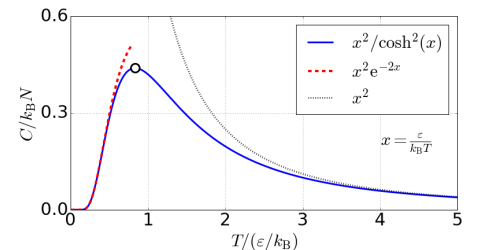
Az egyenletet numerikusan megoldva $x_{max} \approx 1.199$, $x_{max}^{-1} \approx 0.8335$.

Vizsgáljuk meg most a rendszerből kiszemelt egy alrendszer statisztikáját. Mi a valószínűsége hogy az 1. rendszer a $+\varepsilon$ állapotban van, ha a rendszer adott $E = \varepsilon M$ energián van?

$$P_1^+ = \frac{(N-1)!}{(N_+-1)!N_-!} \frac{N_+!N_-!}{N!} = \frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (195)$$

Hasonló megfontolások alapján annak a valószínűsége hogy az 1. rendszer a $-\varepsilon$ állapotban van:

$$P_1^- = \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (196)$$



13. ábra. N darab két állapotú rendszer hőkapacitása

A két valószínűség hányadosa

$$\frac{P_1^+}{P_1^-} = e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}. \quad (197)$$

Amint később látni fogjuk, a kanonikus sokaság terminológiát használva pontosan ugyan ezek a valószínűségi súlyok fogják jellemezni a rendszert.

9. N darab harmonikus oszcillátor

A második példában vizsgáljunk meg N darab harmonikus oszcillátort. A rendszer Hamilton-operátora:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}_i^2 \quad (198)$$

A rendszer teljes energiája a részrendszerek energiájának összege, azaz

$$E = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2}\hbar\omega N + \hbar\omega \underbrace{\sum_{i=1}^N n_i}_M \quad (199)$$

Itt ismét érdemes bevezetni egy M paramétert:

$$E = \hbar\omega \left(\frac{1}{2}N + M \right), \quad M \Leftrightarrow E, \quad (200)$$

most azonban az M az összes gerjesztések száma. Figyeljük meg hogy az előző példával ellentétben az energia (adott N esetén) nem korlátos felülről hiszen az egyes n_i tetszőleges nem negatív egész értéket felvehetnek. Az állapotok számának meghatározásához vegyük észre hogy az állapotok száma adott M esetén megegyezik $N - 1$ darab fekete és M darab fehér golyó lehetséges permutációinak számával:

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (201)$$

Alkalmazva a (47) Stirling-formulát termodinamikai határesetben (mindegy hogy N vagy $N - 1$ oszcillátort vizsgálunk) kapjuk hogy az entrópia

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(E, \delta E) \quad (202)$$

$$\approx (M + N) \ln (M + N) - (M + N) - M \ln M + M - N \ln N - N \quad (203)$$

$$= (M + N) \ln (M + N) - M \ln M - N \ln N. \quad (204)$$

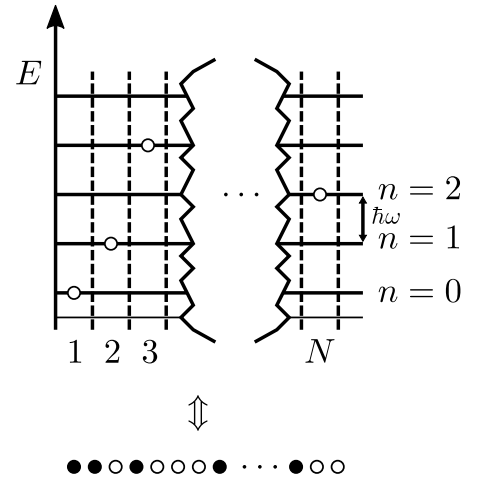
A hőmérsékletet (160)-nek megfelelően számítva kapjuk hogy

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} = \frac{\partial S}{\partial M} \Big|_{V,N} \underbrace{\frac{\partial M}{\partial E} \Big|_{V,N}}_{1/\hbar\omega} = \frac{k_B}{\hbar\omega} [\ln (M + N) + 1 - \ln M - 1] = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{M + N}{M} \quad (205)$$

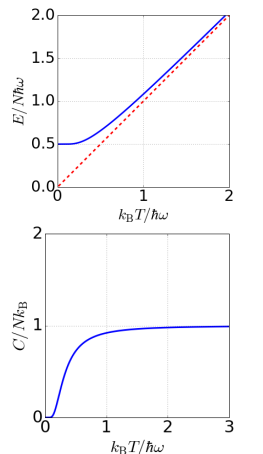
$$= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{\alpha + \frac{1}{2}}{\alpha - \frac{1}{2}}, \quad \alpha = \frac{E}{\hbar\omega N}. \quad (206)$$

A hőmérséklet tehát E/N függvénye azaz, talán nem túl meglepő módon, intenzív mennyiség! Exponenciálizálva ezt a kifejezést kapjuk hogy

$$\frac{\alpha + \frac{1}{2}}{\alpha - \frac{1}{2}} = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = e^x, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (207)$$



14. ábra. N oszcillátor rendszer



15. ábra. N oszcillátor energiája és hőkapacitása

Amelyből némi algebra után az energia a hőmérséklet függésére kapjuk hogy

$$\alpha = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) \quad (208)$$

$$E = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right). \quad (209)$$

Az energia alacsony hőmérsékleten jó közelítéssel

$$E \approx N \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (210)$$

Magas hőmérsékleten, azaz $x \rightarrow 0$ esetén a következő közelítés alkalmazható:

$$\frac{E}{N\hbar\omega} = \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{e^x - 1} \right) \approx \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{1 + x + \frac{x^2}{2} - 1} \right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \left(\frac{1}{1 + \frac{x}{2}} \right) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} \right) = \frac{1}{x}, \quad (211)$$

tehát $k_B T \gg \hbar\omega$ esetén

$$E \approx N k_B T. \quad (212)$$

A hőkapacitás ezek után

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = - \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (213)$$

$$= -N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right)$$

$$= -N k_B x^2 \left(\frac{-1}{(e^x - 1)^2 e^x} \right)$$

$$= N k_B \left(\frac{x/2}{\sinh(x/2)} \right)^2$$

$$C = N k_B \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right)^2 \quad (214)$$

10. Ideális gáz

Vizsgáljunk meg most az ideális gáz esetét. A Hamilton-függvény a szokásos

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (215)$$

alakot ölti. Adott E energia alatt az állapotok Ω_0 számát a Gibbs-paradoxon figyelembevételével ($N!$ a nevezőben) az alábbiak szerint fejezhetjük ki

$$\Omega_0 = \int_{H(p,q) < E} \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} < E} d^{3N}p. \quad (216)$$

Az impulzus térbeli integrál a (57) segítségével kiértékelhető mint egy $\sqrt{2mE}$ sugarú $3N$ dimenziós gömb térfogata:

$$\Omega_0 = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\sqrt{2mE}\right)^{3N} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N}. \quad (217)$$

Az entrópia meghatározásához Ω helyett (158) szerint termodinamikai határesetben Ω_0 -t is használhatjuk.

$$S/k_B = \ln \Omega_0 \quad (218)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) - \ln N! - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \\ \text{Stirling-formula szerint} \quad &\approx \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) - N \ln N + N - \left(\frac{3N}{2} \right) \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \left(\frac{3N}{2} \right) \\ &= \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) - \frac{3}{2}N \ln N^{\frac{2}{3}} + N - \left(\frac{3N}{2} \right) \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \left(\frac{3N}{2} \right) \\ &= \frac{5}{2}N + \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \frac{1}{N^{\frac{2}{3}}} \frac{2}{3N} \right) \\ &= \frac{5}{2}N + \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{E}{N} \right) \\ &= N \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} e^{5/2} \right) \right] \end{aligned} \quad (219)$$

Kiindulva a hőmérsékletet (160) és a nyomást (161) definiáló összefüggésekből megkapjuk az ekvipartíció-tételből ismert energia kifejezést

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E}, \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (220)$$

és az ideális gáz állapotegyenletét

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{N k_B}{V}, \Rightarrow pV = N k_B T. \quad (221)$$

A kémiai potenciál (162) alapján

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = -k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} e^{5/2} \right) - \frac{3}{2} - 1 \right], \quad (222)$$

$$= -k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right) \right], \quad (223)$$

$$= -k_B T \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right]. \quad (224)$$

Ahogy vártuk a kémiai potenciál is intenzív mennyiség.

4. Gyakorlat. Határozzuk meg a hőmérséklet a nyomás és a kémiai potenciálra vonatkozó összefüggéseket a klasszikus relativisztikus „foton” gáz esetére! Azaz ha egy részecskére vonatkozó Hamilton-függvény

$$H = c|p|. \quad (225)$$

IV. rész

Állapotösszegek kanonikus sokaságban

Állapotösszeg:

$$\text{Klasszikus rendszer: } Z = \frac{1}{h^N} \int (\mathrm{d}p \mathrm{d}q)^N e^{-\beta H(p,q)} \quad (226)$$

$$= \int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E} \mathrm{d}E \quad (227)$$

$$\text{Kvantumos rendszer: } Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (228)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (229)$$

Az n -edik állapot betöltésének valószínűsége:

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (230)$$

Szabadenergia:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (231)$$

$$F(T, V, N) = E - TS \quad (232)$$

$$\mathrm{d}F = -S \mathrm{d}T - p \mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N \quad (233)$$

Energia (átlagos):

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\int_0^\infty \omega(E) E e^{-\beta E} \mathrm{d}E}{\int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E} \mathrm{d}E} \quad (234)$$

Nyomás:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \quad (235)$$

Entrópia:

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (236)$$

11. Mikrokanonikus vs. Kanonikus formalizmus, két egyszerű példa

11.1. Fajhő

Legyen egy rendszer állapotsűrűsége az energia hatványfüggvénye, azaz

$$\omega(E) = A(N) E^{\alpha N}. \quad (237)$$

Számítsuk ki mikrokanonikus és kanonikus formalizmusban a fajhőt!

Mikrokanonikus

Kiindulva az entrópia számítására vonatkozó (158) praktikus összefüggésből kapjuk hogy

$$S = k_B \ln \omega(E) \delta E = k_B \ln A(N) E^{\alpha N} \delta E = k_B \alpha N \ln E + k_B \ln A(N) \delta E. \quad (238)$$

A hőmérséklet (160) alapján

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{k_B \alpha N}{E}. \quad (239)$$

Az energia illetve a fajhő pedig

$$E = k_B \alpha N T, \rightarrow C = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B \alpha N. \quad (240)$$

Kanonikus

Az állapotösszeget (226) alapján

$$Z = \int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E} dE = \int_0^\infty A(N) E^{\alpha N} e^{-\beta E} dE, \quad (241)$$

egy változó csere végrehajtásával

$$u = \beta E, \quad dE = \frac{du}{\beta}, \quad (242)$$

kapjuk hogy

$$Z = \int_0^\infty A(N) \left(\frac{u}{\beta} \right)^{\alpha N} e^{-u} \frac{du}{\beta} = A(N) \beta^{-(\alpha N + 1)} \underbrace{\int_0^\infty u^{\alpha N} e^{-u} du}_{\Gamma(\alpha N + 1)}, \quad (243)$$

$$= A(N) \beta^{-(\alpha N + 1)} \Gamma(\alpha N + 1). \quad (244)$$

Véve ezen kifejezés logaritmusát

$$\ln Z = -(\alpha N + 1) \ln \beta + \ln A(N) \Gamma(\alpha N + 1), \quad (245)$$

az energia

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{(\alpha N + 1)}{\beta} = k_B T(\alpha N + 1), \quad (246)$$

és a fajhő

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B(\alpha N + 1). \quad (247)$$

Jól látszik tehát hogy $N \gg 1$ esetén a két formalizmus ugyan azt adja.

11.2. Nyomás

Legyen egy rendszer állapotsűrűsége az energia és a térfogat hatványfüggvénye, azaz

$$\omega(E) = A \left(\frac{\alpha V}{N} \right)^N \left(\frac{E}{N} \right)^{fN}. \quad (248)$$

Számítsuk ki mikrokanonikus és kanonikus formalizmusban a nyomást!

Mikrokanonikus

Az előző feladathoz hasonlóan az entrópia (158) alapján

$$S = k_B \ln \omega(E) \delta E = k_B N \ln V + k_B \ln A \left(\frac{\alpha}{N} \right)^N \left(\frac{E}{N} \right)^{fN} \delta E. \quad (249)$$

A nyomás pedig (161) alapján

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{k_B N}{V}, \rightarrow p = \frac{k_B N T}{V} \quad (250)$$

Kanonikus

Az állapotösszeg ismételt (226) szerint

$$Z = \int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E} dE = \int_0^\infty A \left(\frac{\alpha V}{N} \right)^N \left(\frac{E}{N} \right)^{fN} e^{-\beta E} dE \quad (251)$$

$$= V^N \times (\dots \text{kutty-kurutty} \dots) \quad (252)$$

Melyből a szabadenergia az (231) összefüggésből

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln V + \dots \quad (253)$$

és a nyomás a (235) kifejezésből

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{k_B T N}{V} \quad (254)$$

adódik.

12. Rotátor

12.1. Klasszikus

Induljunk ki a (132) Hamilton-függvényből

$$H = \frac{1}{2\Theta} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} \right). \quad (255)$$

Az állapotösszeg klasszikus rendszerekre vonatkozó (226) alakját felhasználva kapjuk hogy

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \underbrace{\int_{-\infty}^\infty dp_\vartheta \int_{-\infty}^\infty dp_\varphi e^{-\frac{\beta}{2\Theta} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} \right)}}_{\text{2 db Gauss integrál!!}}, \\ &= \frac{1}{h^2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta}_{\text{Térszög! } 4\pi} \sqrt{\frac{2\Theta\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\Theta\pi}{\beta}}, \\ &= \frac{2\Theta}{h^2 \beta}. \end{aligned} \quad (256)$$

Azaz

$$\ln Z = \ln \frac{2\Theta}{h^2} - \ln \beta, \quad (257)$$

Melyből az energia a szokásos (234) módon

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{\beta} = k_B T. \quad (258)$$

12.2. Kvantumos

A rotátor nívói (137) alapján adottak:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1). \quad (259)$$

Az állapotösszeg az egyes nívók ismert $(2l+1)$ -szeres degenerációját figyelembe véve

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} \underbrace{(2l+1)}_{\text{degeneráció miatt}} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1)}. \quad (260)$$

Alacsony hőmérsékleten $\beta \rightarrow \infty$ a legelső nem triviális járulékot akkor kapjuk ha a két legelső energia szintet figyelembe vesszük:

$$Z \underset{T \rightarrow 0}{\approx} 1 + 3e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2\Theta}} \quad (261)$$

Felhasználva az \ln függvény közelítését az 1 körül

$$\ln(1+x) \underset{x \ll 1}{\approx} x \quad (262)$$

kapjuk egyszerűen, hogy

$$\ln Z \approx 3e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2\Theta}}. \quad (263)$$

Az energia és a fajhő (234) illetve (163) alapján

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3\hbar^2}{\Theta} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2\Theta}}, \quad (264)$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3 \left(\frac{\hbar^2}{\Theta} \right)^2 \frac{1}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar^2}{k_B T \Theta}}. \quad (265)$$

Magas hőmérsékleten egy durva becslés, hogy csak azon tagokat vesszük melyeknek súlya legalább $1/e$ és ezeket úgy vesszük figyelembe hogy mindegyiknek ugyan azt a súlyt adjuk! A feltevés matematikailag a legnagyobb l -re az alábbi becslést adja

$$\beta \frac{\hbar^2}{2\Theta} l_{max}^2 = 1 \quad (266)$$

Ezt felhasználva kapjuk hogy

$$Z = \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) = (l_{max}+1)^2 \approx l_{max}^2 = \frac{2\Theta}{\hbar^2 \beta}. \quad (267)$$

13. N darab két állapotú rendszer némi degenerációval

Sok rendszerben (ahogy láttuk a rotátornál is) sokszor alacsony hőmérsékleten jó közelítéssel csak az első gerjesztett állapotig tudjuk gerjeszteni a rendszert:

$$E_0 = -\varepsilon, \quad E_1 = 0. \quad (268)$$

Az E_1 nívó g -szeresen degenerált tehát az állapotösszeg

$$Z = (g + e^{\beta \varepsilon})^N, \quad (269)$$

melyből a szabadenergia és az energia

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln (g + e^{\beta \varepsilon}), \quad (270)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (g + e^{\beta \varepsilon}) = -N \varepsilon \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(g + e^{\beta \varepsilon})}, \quad (271)$$

Alacsony hőmérsékleten kapjuk egyszerűen, hogy

$$T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty, \quad E = -N \varepsilon, \quad (272)$$

illetve magas hőmérsékleten

$$T \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0, \quad E = -N \varepsilon \frac{1}{(g+1)}. \quad (273)$$

Az entrópiát (232) alapján

$$S = \frac{E - F}{T} = k_B N \ln (g + e^{\beta \varepsilon}) - \frac{N \varepsilon}{T} \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(g + e^{\beta \varepsilon})}. \quad (274)$$

Magas hőmérsékleten csak az első tag játszik szerepet,

$$T \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0, \quad S = k_B N \ln(g + 1), \quad (275)$$

azaz minden állapot demokratikusan van betöltve. Alacsony hőmérsékleten pedig

$$\begin{aligned} T &\rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty \\ S &\approx k_B N \ln e^{\beta \varepsilon} (ge^{-\beta \varepsilon} + 1) - \frac{N\varepsilon}{T} (1 - ge^{-\beta \varepsilon}), \\ &= k_B N (\beta \varepsilon + ge^{-\beta \varepsilon}) - \frac{N\varepsilon}{T} (1 - ge^{-\beta \varepsilon}), \\ &= ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(k_B N + \frac{N\varepsilon}{T} \right). \end{aligned} \quad (276)$$

5. Gyakorlat. Határozzuk meg az előző feladatban kiszámított entrópiát mikrokanonikus formalizmusban is!

Számítsuk ki a C fajhőt $T = 0$ környezetében F -en illetve E -n keresztül! Célszerű először egy közelítő kifejezést keresni $\ln Z$ -re:

$$\ln Z = N \ln e^{\beta \varepsilon} (1 + ge^{-\beta \varepsilon}) \approx Nge^{-\beta \varepsilon} + N\beta \varepsilon. \quad (277)$$

Ebből a szabadenergia

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T (Nge^{-\beta \varepsilon} + N\beta \varepsilon), \\ &= - \left(k_B T Nge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + N\varepsilon \right). \end{aligned} \quad (278)$$

Felhasználva (236)-t visszakapjuk az előző (276) kifejezést

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B Nge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + k_B T Ng \frac{\varepsilon}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}, \\ &= k_B Nge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + Ng \frac{\varepsilon}{T} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} = ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(k_B N + \frac{N\varepsilon}{T} \right). \end{aligned} \quad (279)$$

A fajhő a láncszabály használatával

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}}_T \frac{\partial S}{\partial T} = T \left[ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \frac{\varepsilon}{k_B T^2} \left(k_B N + \frac{N\varepsilon}{T} \right) - ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \frac{N\varepsilon}{T^2} \right], \quad (280)$$

$$= ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \left(k_B N + \frac{N\varepsilon}{T} \right) - \frac{N\varepsilon}{T} \right) = ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(\left(\frac{\varepsilon N}{T} + N \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \right) - \frac{N\varepsilon}{T} \right), \quad (281)$$

$$= Ngk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}. \quad (282)$$

Ha az energiából indulunk ki akkor némileg rövidebb úton célba érünk

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = Nge^{-\beta \varepsilon} - N\varepsilon = N\varepsilon (ge^{-\beta \varepsilon} - 1) = N\varepsilon \left(ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1 \right), \quad (283)$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N\varepsilon ge^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(-\frac{\varepsilon}{k_B} \right) \left(-\frac{1}{T^2} \right) = Ngk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}. \quad (284)$$

6. Gyakorlat. Egy rendszer fajhője $C = f k_B$ határozzuk meg a rendszer állapotsűrűségét!

V. rész

Fizikai mennyiségek eloszlásai

Várható értékek:

$$\text{Klasszikus rendszer: } \langle A \rangle = \frac{1}{Z h^N} \int (\mathrm{d}p \mathrm{d}q)^N A(p, q) e^{-\beta H(p, q)} \quad (285)$$

$$\text{Kvantumos rendszer: } \langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle e^{-\beta E_n} \quad (286)$$

Deriváltak várható értéke (Hellmann-Feynman tétel):

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial \lambda} H(\lambda) \right\rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda} F(\lambda) \quad (287)$$

Ekvipartíció tétel

Ha

$$H = \lambda_1 x_1^2 + g(x_2, x_3, \dots), \quad (288)$$

akkor

$$\langle \lambda_1 x_1^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (289)$$

általánosabban

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \quad (290)$$

14. Kétállapotú rendszerek energia eloszlásai

$$Z_1 = e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon} = 2 \cosh \beta \varepsilon \quad (291)$$

$$Z = Z_1^N = (2 \cosh \beta \varepsilon)^N, \rightarrow \ln Z = N \ln 2 \cosh \beta \varepsilon \quad (292)$$

$$N_+ = \frac{N + M}{2} = \frac{N}{2} + \frac{E}{2\varepsilon} \quad (293)$$

$$E = \varepsilon (2N_+ - N) \quad (294)$$

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \ln Z = -N\varepsilon \frac{2 \sinh \beta \varepsilon}{2 \cosh \beta \varepsilon} = -N\varepsilon \tanh \beta \varepsilon \quad (295)$$

$$\langle N_+ \rangle = \frac{N}{2} [1 - \tanh \beta \varepsilon] \quad (296)$$

Mi a valószínűsége hogy n darab részecske a $+\varepsilon$ energiájú állapotban van.

$$P(N_+ = n) = \frac{\binom{N}{n} e^{-\beta E(n)}}{Z} = \frac{\binom{N}{n} e^{-\beta \varepsilon (2n - N)}}{Z} \quad (297)$$

A legvalószínűbb állapotban

$$\partial_n \ln P = 0 \quad (298)$$

Termodinamikai határesetben kihasználva a (47) Stirling-formulát

$$\ln \frac{N!}{n! (N-n)!} e^{-\beta E(n)} \approx -\beta \varepsilon (2n - N) + N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln (N - n) \quad (299)$$

$$\partial_n \ln P = -2\beta\varepsilon - \ln n - 1 + \ln(N - n) + 1 \quad (300)$$

$$= -2\beta\varepsilon + \ln \frac{N - n}{n} \quad (301)$$

kapjuk tehát hogy a legvalószínűbb állapotban a pozitív energiás részecskék száma

$$n = N \frac{1}{e^{2\beta\varepsilon} + 1}. \quad (302)$$

Vizsgáljuk meg ennek az eloszlásnak a szórását, azaz határozzuk meg a következő mennyiséget

$$\langle N_+^2 \rangle - \langle N_+ \rangle^2 = ? \quad (303)$$

Ez a mennyiség (294) alapján az energia és az energia négyzet várhatóértékkel fejezhető ki. Az energia várhatóértékének négyzete

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 2\varepsilon \langle N_+ \rangle - N\varepsilon, \\ \langle E \rangle^2 &= 4\varepsilon^2 \langle N_+ \rangle^2 + N^2\varepsilon^2 - 4\varepsilon^2 \langle N_+ \rangle N, \end{aligned} \quad (304)$$

illetve az energia négyzetének várható értéke

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \langle (2\varepsilon N_+ - N\varepsilon)^2 \rangle, \\ &= \langle 4\varepsilon^2 N_+^2 + N^2\varepsilon^2 - 4\varepsilon^2 N N_+ \rangle, \\ &= 4\varepsilon^2 \langle N_+^2 \rangle + N^2\varepsilon^2 - 2\varepsilon^2 \langle N_+ \rangle N, \end{aligned} \quad (305)$$

amiből

$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{4\varepsilon^2} = \langle N_+^2 \rangle - \langle N_+ \rangle^2. \quad (306)$$

Az energia tetszőleges hatványának várhatóértékét könnyű szerrel meghatározhatjuk az állapotösszeg β szerinti deriváljából, hiszen

$$\partial_\beta^p Z = \sum_j (-E_j)^p e^{\beta E_j} \quad (307)$$

tehát

$$\langle E^p \rangle = \frac{(-1)^p}{Z} \partial_\beta^p Z. \quad (308)$$

A számunkra érdekes szórás

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \partial_\beta^2 Z - (\partial_\beta \ln Z)^2. \quad (309)$$

Felhasználva az állapotösszeg (292) kifejezését a konkrét problémánkra a releváns deriváltak:

$$\partial_\beta (2 \cosh \beta\varepsilon)^N = 2N\varepsilon (2 \cosh \beta\varepsilon)^{N-1} \sinh \beta\varepsilon \quad (310)$$

$$\begin{aligned} \partial_\beta^2 (2 \cosh \beta\varepsilon)^N &= 2N\varepsilon \left[2\varepsilon (N-1) (2 \cosh \beta\varepsilon)^{N-2} \sinh^2 \beta\varepsilon + 2^{N-1} \varepsilon (\cosh \beta\varepsilon)^N \right] \\ &= \varepsilon^2 N(N-1) 2^N \sinh^2 \beta\varepsilon \cosh^{N-2} \beta\varepsilon + N 2^N \varepsilon^2 (\cosh \beta\varepsilon)^N \end{aligned} \quad (311)$$

Az energia négyzet várható értéke tehát

$$\langle E^2 \rangle = \varepsilon^2 N(N-1) \tanh^2 \beta\varepsilon + N\varepsilon^2. \quad (312)$$

Az energia szórása

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= \varepsilon^2 N(N-1) \tanh^2 \beta\varepsilon + N\varepsilon^2 - N^2 \varepsilon^2 \tanh^2 \beta\varepsilon \\ &= \varepsilon^2 N (1 - \tanh^2 \beta\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2 N}{\cosh^2 \beta\varepsilon}. \end{aligned} \quad (313)$$

A betöltési számok keresett szórása tehát

$$\langle N_+^2 \rangle - \langle N_+ \rangle^2 = \frac{N}{4 \cosh^2 \beta\varepsilon}. \quad (314)$$

15. Rotátor elektromos térben

$$\begin{aligned}
 H &= E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2\Theta} \left[p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right] - \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d} \\
 &= \frac{1}{2\Theta} \left[p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right] - \mathcal{E} d \cos \vartheta
 \end{aligned} \tag{315}$$

Állapotösszeg

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\vartheta} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\varphi} e^{-\frac{\beta}{2\Theta} \left(p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right)} e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta}, \\
 &= \frac{1}{h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} \sqrt{\frac{2\Theta\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\Theta\pi}{\beta}} \sin \vartheta \\
 &= \frac{1}{h^2} \frac{2\pi\Theta 2\pi}{\beta} \int_0^{\pi} d\vartheta e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} \sin \vartheta, \left(\text{változócsere: } x = \cos \vartheta, \frac{dx}{d\vartheta} = -\sin \vartheta \right) \\
 &= \frac{\Theta}{h^2 \beta} \int_{-1}^1 dx e^{\beta \mathcal{E} dx} = \frac{\Theta}{h^2 \beta} \frac{e^{\beta \mathcal{E} d} - e^{-\beta \mathcal{E} d}}{\beta \mathcal{E} d} = \frac{2\Theta \sinh \beta \mathcal{E} d}{h^2 \beta^2 d \mathcal{E}}
 \end{aligned} \tag{316}$$

Egy $A(\vartheta, \varphi)$ mennyiség várható értéke (285)-nek megfelelően

$$\int d\varphi d\vartheta A(\vartheta, \varphi) \int \frac{dp_{\vartheta} dp_{\varphi}}{h^2} \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \int d\varphi d\vartheta A(\vartheta, \varphi) P(\vartheta, \varphi) \tag{317}$$

Ahol bevezettük a $P(\vartheta, \varphi)$ valószínűségi sűrűséget.

$$\begin{aligned}
 P(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{h^2 Z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\vartheta} dp_{\varphi} e^{-\beta H} \\
 &= \frac{e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta}}{h^2 Z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\vartheta} dp_{\varphi} e^{-\frac{\beta}{2\Theta} \left(p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right)} \\
 &= \frac{e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta}}{h^2 Z} \frac{2\Theta\pi}{\beta} \sin \vartheta \\
 &= \frac{e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} \frac{2\Theta\pi}{\beta} \sin \vartheta}{h^2 \frac{2\Theta \sinh \beta \mathcal{E} d}{h^2 \beta^2 d \mathcal{E}}} \\
 &= \frac{1}{4\pi} \frac{\beta d \mathcal{E}}{\sinh \beta \mathcal{E} d} e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} \sin \vartheta
 \end{aligned} \tag{318}$$

Vegyük észre hogy $\mathcal{E} = 0$ esetén illetve magas hőmérsékleten amikor $\beta = 0$

$$P(\vartheta, \varphi) d\varphi d\vartheta = \frac{\sin \vartheta d\varphi d\vartheta}{4\pi} = \frac{d\Omega}{4\pi} \tag{319}$$

azaz ahogy várjuk ha a rendszerben nincs kitüntetett irány, vagy a termikus fluktuációk mindent kiátlagolnak akkor a szög szerinti eloszlás egyenletes!

Ha a rendszer tulajdonságai függetlenek φ -től akkor érdemes bevezetni a

$$\bar{P}(\vartheta) = \int_0^{2\pi} P(\vartheta, \varphi) d\varphi = \frac{1}{2} \frac{\beta d \mathcal{E}}{\sinh \beta \mathcal{E} d} e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} \sin \vartheta \tag{320}$$

átlagolt eloszlásfüggvényt.

Határozzuk meg az energia várható értékét!

$$\begin{aligned}
 E &= -\partial_{\beta} \ln Z = -\partial_{\beta} \left[\ln \frac{2\Theta}{h^2 d \mathcal{E}} + \ln (\sinh \beta \mathcal{E} d) - 2 \ln \beta \right] \\
 &= \frac{2}{\beta} + \mathcal{E} d \frac{\cosh \beta \mathcal{E} d}{\sinh \beta \mathcal{E} d} = \frac{1}{\beta} - \mathcal{E} d \left[\coth \beta \mathcal{E} d - \frac{1}{\beta \mathcal{E} d} \right] \\
 &= k_B T - \mathcal{E} d \mathcal{L}(\beta \mathcal{E} d)
 \end{aligned} \tag{321}$$

ahol bevezettük a Langevin-függvényt:

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (322)$$

Határozzuk meg a rendszer dipólmomentumának várható értékét. A meghatározandó várhatóérték

$$\langle d \cos \vartheta \rangle = \langle d \cos \vartheta \rangle \quad (323)$$

Induljunk ki a Hellmann–Feynman-tételből (287):

$$\begin{aligned} \langle d \cos \vartheta \rangle &= -\langle \partial_{\mathcal{E}} H \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mathcal{E}} \ln Z \\ &= \frac{1}{\beta} \partial_{\mathcal{E}} \left[\ln \frac{2\Theta}{\hbar^2 \beta^2 d} + \ln (\sinh \beta \mathcal{E} d) - \ln \mathcal{E} \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \left[\beta d \frac{\cosh \beta \mathcal{E} d}{\sinh \beta \mathcal{E} d} - \frac{1}{\mathcal{E}} \right] \\ &= d \left[\frac{\cosh \beta \mathcal{E} d}{\sinh \beta \mathcal{E} d} - \frac{1}{\beta \mathcal{E} d} \right] = d \mathcal{L}(\beta \mathcal{E} d) \end{aligned} \quad (324)$$

Vegyük észre hogy ugyan erre a kifejezésre jutottunk volna ha a várható értékek egyszerű definícióját használtuk volna:

$$\langle d \cos \vartheta \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} d \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{\beta \mathcal{E} d \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta} = d \frac{\int_{-1}^1 e^{\beta \mathcal{E} d x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\beta \mathcal{E} d x} dx} = \frac{1}{\beta} \partial_{\mathcal{E}} \ln Z. \quad (325)$$

16. Független kvantumos mágneses momentum külső mágneses térben

$$\hat{H} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\mu_B \hat{S}_z \cdot \vec{B} = -\mu_B \hat{S}_z B \quad (326)$$

\hat{S}_z sajátértékei : $-j, -j+1, \dots, j$ ahol a j lehet egész vagy félegész szám. Az állapot összeg

$$Z = \sum_{m=-j}^j e^{\beta \mu_B m B} \quad (327)$$

Vegyük észre hogy ez egy mértani sor

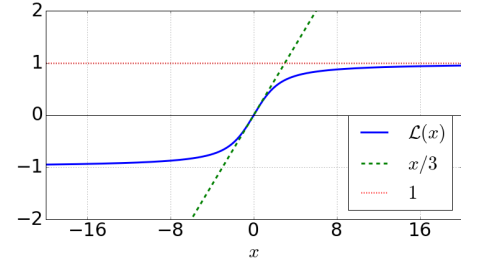
$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta \mu_B B j} \frac{e^{\beta \mu_B B (2j+1)} - 1}{e^{\beta \mu_B B} - 1}, \\ &= \frac{e^{\beta \mu_B B (j+1/2)} - e^{-\beta \mu_B B (j+1/2)}}{e^{\beta \mu_B B/2} - e^{-\beta \mu_B B/2}}, \\ &= \frac{\sinh(\beta \mu_B B (j+1/2))}{\sinh(\beta \mu_B B/2)} \end{aligned} \quad (328)$$

Az állapotösszeg tehát βB mennyiség függvénye. Azaz a rendszerben jelenlevő két meghatározó energia skála a termális energia és a mágneses energia hányadosa a releváns paraméter. A rendszer energiája (234) szerint

$$\begin{aligned} E &= -\partial_{\beta} \ln Z = -\partial_{\beta} [\ln \sinh(\beta \mu_B B (j+1/2)) - \ln \sinh(\beta \mu_B B/2)], \\ &= -\left[\mu_B B (j+1/2) \frac{\cosh(\beta \mu_B B (j+1/2))}{\sinh(\beta \mu_B B (j+1/2))} - \mu_B B/2 \frac{\cosh(\beta \mu_B B/2)}{\sinh(\beta \mu_B B/2)} \right], \\ &= \mu_B B/2 \coth(\beta \mu_B B/2) - \mu_B B (j+1/2) \coth(\beta \mu_B B (j+1/2)). \end{aligned} \quad (329)$$

A szabad energia

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (330)$$



16. ábra. A Langevin-függvény

melyből a Hellmann–Feynman-tétel (287) segítségével megkapjuk a mágnesezettséget

$$M = -\partial_B F = \frac{1}{\beta} \partial_B \ln Z \Big|_{z=f(\beta B)} = -\frac{E}{B}, \quad (332)$$

$$\begin{aligned} M &= \mu_B/2 \coth(\beta\mu_B B/2) - \mu_B(j+1/2) \coth(\beta\mu_B B(j+1/2)) \\ &= \mu_B j \mathcal{B}_j(x), \quad x = \mu_B \beta B j. \end{aligned} \quad (333)$$

Ahol bevezettük a $\mathcal{B}_j(x)$ Brillouin-függvényt

$$\mathcal{B}_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \quad (334)$$

Vizsgáljuk meg a fenn kapott eredmények viselkedését nagy mágneses tér illetve alacsony hőmérséklet mellett azaz ha a Brillouin-függvény argumentuma nagy, vagyis

$$x = \mu_B \beta B j \gg 1. \quad (335)$$

A $\coth(x)$ függvény ezen a tartományon jó közelítéssel $\coth(x) \approx 1$. A mágnesezettség tehát

$$M \approx \mu_B \left[\frac{2j+1}{2} - \frac{1}{2} \right] = \mu_B j. \quad (336)$$

Azaz ahogy várjuk csak a legkisebb energiájú állapot ad járulékot.

Az ellentétes határesetben azaz nagy hőmérséklet vagy kicsi mágneses tér esetén az vagyis

$$x = \mu_B \beta B j \ll 1 \quad (337)$$

Ekkor

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}, \quad (338)$$

a Brillouin-függvény pedig

$$\mathcal{B}_j(x) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} \frac{2j+1}{2j} \left(\frac{2j}{(2j+1)x} + \frac{1}{3} \times \frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \left(\frac{2j}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{2j} \right), \quad (339)$$

$$= \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \left(\frac{2j+1}{2j} \right)^2 - \frac{1}{x} - \frac{x}{3} \frac{1}{(2j)^2}, \quad (340)$$

$$= \frac{x}{3} \frac{4j^2 + 4j}{(2j)^2} = \frac{x}{3} \frac{j+1}{j}. \quad (341)$$

A mágnesezettség tehát

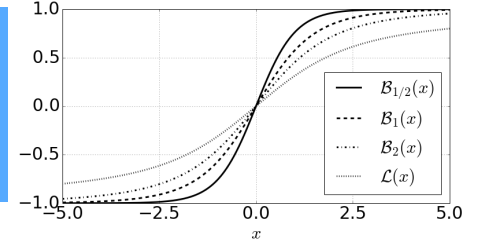
$$M \approx \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T} B. \quad (342)$$

Magas hőmérsékleten tehát a Curie-törvénynek megfelelő viselkedést kapunk

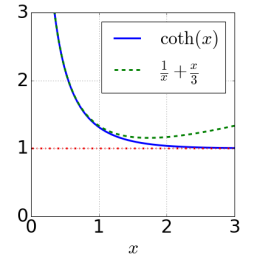
$$\chi = \partial_B M = \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T}. \quad (343)$$

Vizsgáljuk meg a nagy impulzusmomentum $j \gg 1$ határesetet, ez a klasszikus határeset. Vegyük észre hogy ekkor a Brillouin-függvény a Langevin-függvényre egyszerűsödik

$$\mathcal{B}_j(x) \underset{j \gg 1}{\approx} \coth(x) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \approx \coth(x) - \frac{1}{x} = \mathcal{L}(x), \quad (344)$$



17. ábra. A Brillouin-függvény különböző j -kre illetve a Langevin-függvény



18. ábra. A $\coth(x)$ függvény és közelítései.

a mágnesezettség tehát

$$M = \mu_B j \mathcal{L}(\mu_B \beta B j). \quad (345)$$

Érdemes összevetni ezt az eredményt a klasszikus rotátor vizsgálata során számolt dipól momentummal (325), ahol szintén hasonló viselkedést kaptunk.

Végül foglaljuk össze a kapott eredményeket feles spin azaz $j = 1/2$ esetére:

$$Z = 2 \cosh\left(\frac{\beta \mu_B B}{2}\right) \quad (346)$$

$$E = -\frac{\mu_B B}{2} \tanh\left(\frac{\beta \mu_B B}{2}\right) \quad (347)$$

$$M = \frac{\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{\beta \mu_B B}{2}\right) \quad (348)$$

17. 2D oszcillátor

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2) = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{r} \cdot \vec{r} \quad (349)$$

Az állapotösszeg a klasszikus rendszerekre vonatkozó (226) kifejezésből

$$Z = \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{p} d\vec{r} e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right]} = \frac{1}{h^2} \frac{2\pi m}{\beta} \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} = \frac{1}{(\hbar \beta \omega)^2}. \quad (350)$$

Mennyi a kitérés négyzet várható értéke ?

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z h^2} \int_{-\infty}^{\infty} r^2 d\vec{p} d\vec{r} e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right]} \quad (351)$$

Vegyük észre hogy

$$\partial_{\omega^2} Z = \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2} \beta m r^2 \right) d\vec{p} d\vec{r} e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right]} \quad (352)$$

tehát

$$-\frac{2}{m\beta} \frac{1}{Z} \partial_{\omega^2} Z = -\frac{2}{m\beta} \partial_{\omega^2} \ln Z = \langle r^2 \rangle \quad (353)$$

azaz

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2}{m\beta} \partial_{\omega^2} \ln (\hbar \beta \omega)^2 = \frac{2}{m\beta \omega^2} \quad (354)$$

átrendezve

$$\frac{1}{2} m \omega^2 \langle r^2 \rangle = \langle E_{pot} \rangle = k_B T \quad (355)$$

az ekvipartíció tétel szellemének megfelelően.

Hasonló eredményre jutunk ha a Hellmann-Feynman tételt (287) alkalmazzuk:

$$\partial_{\omega^2} H = \frac{1}{2} m r^2 \quad (356)$$

$$\langle \partial_{\omega^2} H \rangle = \frac{1}{2} m \langle r^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \partial_{\omega^2} \ln Z \quad (357)$$

18. Síkinga

A síkinga Lagrange függvénye,

$$L = \frac{1}{2} m l^2 \dot{\varphi}^2 + mgl \cos \varphi - mgl. \quad (358)$$

A φ -koordinátához konjugált kanonikus impulzus tehát

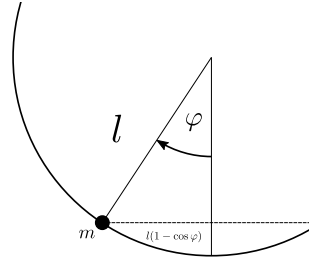
$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = ml^2 \dot{\varphi}. \quad (359)$$

A Hamilton-függvény a következő alakot ölti

$$H = \frac{p_\varphi^2}{2ml^2} - mgl \cos \varphi + mgl. \quad (360)$$

Az állapot összeg (226) alapján

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\beta \frac{p_\varphi^2}{2ml^2}} e^{\beta mgl \cos \varphi} e^{-\beta mgl}, \\ &= \frac{e^{-\beta mgl}}{h} \sqrt{\frac{2\pi ml^2}{\beta}} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi e^{\beta mgl \cos \varphi}, \\ &= \frac{e^{-\beta mgl}}{h} \sqrt{\frac{2\pi ml^2}{\beta}} I_0(\beta mgl). \end{aligned} \quad (361)$$



19. ábra. Síkinga

A szög szerinti integrál egy módosított Bessel-függvény

$$I_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi e^{x \cos \varphi}. \quad (362)$$

Hasznos közelítő formulák

$$I_0(x) \underset{x \ll 1}{\approx} 1 + \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^4) \quad (363)$$

$$I_0(x) \underset{x \gg 1}{\approx} \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} (1 + \mathcal{O}(x^{-1})) \quad (364)$$

Vizsgáljuk meg a rendszer alacsony és magas hőmérsékletű viselkedését! Alacsony hőmérsékleten azaz ha $mgl \gg k_B T$ a (364) közelítést alkalmazva

$$Z \approx \frac{e^{-\beta mgl}}{h} \sqrt{\frac{2\pi ml^2}{\beta}} \frac{e^{\beta mgl}}{\sqrt{2\pi \beta mgl}} = \frac{1}{h\beta} \sqrt{\frac{l}{g}}. \quad (365)$$

Az átlag energia alacsony hőmérsékleten (234)-ből

$$E = -\partial_\beta \ln Z = -\partial_\beta \ln \frac{1}{\beta} = k_B T. \quad (366)$$

Vegyük észre hogy ez az eredmény összhangban van az ekvipartíció tétel kapcsán tanultakkal. Ebben a határesetben a rendszer úgy viselkedik mint egy harmonikus oszcillátor, a koordináta φ , és hozzárendelt kanonikus impulzus p_φ , ahogy várjuk, $\frac{1}{2}k_B T$ -t ad az energiához.

Magas hőmérsékleten $mgl \ll k_B T$ alkalmazva a módosított Bessel-függvények kis argumentumaira vonatkozó (363) összefüggés első járulékát (konstans 1) kapjuk hogy

$$Z \approx \frac{e^{-\beta mgl}}{h} \sqrt{\frac{2\pi ml^2}{\beta}}. \quad (367)$$

Az energia szokás szerint:

$$E = -\partial_\beta \ln Z = mgl + \frac{1}{2}k_B T. \quad (368)$$

Ebben a határesetben a koordináta szerinti energiajárulék tehát kiátlagolódik.

19. Negyedfokú potenciál

Vizsgáljuk meg a negyedfokú potenciálba zárt klasszikus részecske átlagos energiáját az általánosított ekvipartíció tétel (290) illetve a már megszokott (234) formula segítségével.

A Hamilton-függvény

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{4}\alpha x^4. \quad (369)$$

Vegyük észre hogy

$$p\partial_p H = \frac{p^2}{m}, \quad (370)$$

$$x\partial_x H = \alpha x^4. \quad (371)$$

Alkalmazva (290)-t

$$\left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle = k_B T, \quad (372)$$

$$\langle \alpha x^4 \rangle = k_B T, \quad (373)$$

azaz

$$\langle H \rangle = k_B T/2 + k_B T/4 = \frac{3}{4}k_B T. \quad (374)$$

Kicsit több számolást igényel ha az állapotösszegezen keresztül végezzük el a számolást:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp dx e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{4}\alpha x^4 \right]}, \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta \frac{1}{4}\alpha x^4}, \quad u = x^4, du = 4x^3 dx, \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} 2 \int_0^{\infty} \frac{du}{4} u^{-3/4} e^{-\frac{\beta\alpha}{4}u}, \quad s = \beta\alpha u/4, \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \frac{1}{2} \left(\frac{4}{\beta\alpha} \right)^{1/4} \underbrace{\int_0^{\infty} s^{-3/4} e^{-s} ds}_{\Gamma(\frac{1}{4})}, \end{aligned} \quad (375)$$

azaz

$$Z = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \frac{1}{2} \left(\frac{4}{\beta\alpha} \right)^{1/4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right). \quad (376)$$

Képezve ennek a kifejezésnek a logaritmusát

$$\ln Z = -\frac{3}{4} \ln \beta + \dots \quad (377)$$

azaz az energia

$$E = -\partial_{\beta} \ln Z = \frac{3}{4} k_B T. \quad (378)$$

20. Perturbációszámítás

Sokszor előfordul hogy valamilyen ismert rendszer tulajdonságait kívánjuk vizsgálni egy kis változtatás, vagy zavar jelenlétében. Ekkor a perturbáció számítás eszköztára nyújt számunkra jól használható közelítő kifejezéseket. Vizsgáljuk meg az alábbiakban hogy általános esetben, kanonikus eloszlást feltételezve, milyen kapcsolatban van egy viszonyítási alapul szolgáló rendszer és egy tőle kicsi λV perturbációban különböző rendszer állapotösszege és a szabadenergiája.

A klasszikus esetben a rendszer Hamilton-függvénye az eredeti H_0 és a perturbáció λV összege:

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (379)$$

A teljes rendszer Z állapotösszege:

$$Z = \int e^{-\beta H} d\Gamma = \int e^{-\beta H_0} e^{-\beta \lambda V} d\Gamma \approx \int e^{-\beta H_0} [1 - \beta \lambda V] d\Gamma = Z_0 (1 - \beta \lambda \langle V \rangle_0), \quad (380)$$

ahol használtuk a mennyiségek átlagaira vonatkozó (285) klasszikus kifejezést.

Kvantumos esetben a λV operátor hatására a perturbáció számítás első rendjében az állapotok E_n^0 energiája az

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle n | \hat{V} | n \rangle, \quad (381)$$

szerint módosul. (Itt feltettük hogy az esetleges degenerált alterekben egy megfelelő unitér transzformációt elvégezve a perturbáció operátora diagonális.) A perturbált rendszer állapotösszege tehát

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta E_n^0} e^{-\beta \lambda \langle n | \hat{V} | n \rangle} \approx \sum_n e^{-\beta E_n^0} [1 - \beta \lambda \langle n | \hat{V} | n \rangle] = Z_0 (1 - \beta \lambda \langle V \rangle_0). \quad (382)$$

Ahol az átlagok (286) kvantumos kifejezését használtuk. A szabad energia tehát mind a két esetben

$$F = -k_B T \ln Z \approx -k_B T \ln Z_0 - k_B T \ln (1 - \beta \lambda \langle V \rangle_0). \quad (383)$$

Kihasználva hogy

$$\ln(1 - x) \underset{x \ll 1}{\approx} -x \quad (384)$$

kapjuk a szabadenergia megváltozását első rendben

$$F \approx F_0 + \lambda \langle V \rangle_0. \quad (385)$$

A deriváltakra vonatkozó (287) Hellmann-Feynman-tétel segítségével hasonló eredményre jutunk

$$\partial_\lambda H = V \rightarrow \langle \partial_\lambda H \rangle = \langle V \rangle = \partial_\lambda F, \quad (386)$$

$$F = F|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda = F_0 + \lambda \langle V \rangle_0. \quad (387)$$

Az energia várható értéke

$$E = -\partial_\beta \ln Z \approx -\partial_\beta [\ln Z_0 (1 - \beta \lambda \langle V \rangle_0)] \approx -\partial_\beta [\ln Z_0 + \beta \lambda \langle V \rangle_0], \quad (388)$$

$$= E_0 - \partial_\beta [\beta \lambda \langle V \rangle_0] = E_0 - \lambda \langle V \rangle_0 - \beta \lambda \partial_\beta \langle V \rangle_0. \quad (389)$$

A β szerinti derivált a perturbálatlan rendszer eloszlása szerinti átlagokkal kifejezhető

$$\partial_\beta \langle V \rangle_0 = \partial_\beta \frac{\int V e^{-\beta H_0} d\Gamma}{\int e^{-\beta H_0} d\Gamma} = \frac{(\int e^{-\beta H_0} d\Gamma) (\int V [-H_0] e^{-\beta H_0} d\Gamma) - (\int V e^{-\beta H_0} d\Gamma) (\int [-H_0] e^{-\beta H_0} d\Gamma)}{(\int e^{-\beta H_0} d\Gamma)^2} = \langle V \rangle_0 \langle H_0 \rangle_0 - \langle V H_0 \rangle_0 \quad (390)$$

ahol a törtfüggvény deriváltjára vonatkozó ismert

$$\left(\frac{f}{g} \right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2} \quad (391)$$

szabályt alkalmaztuk. Az energia várható értéke tehát a perturbáció számítás első rendjében

$$E = \langle H \rangle_0 - \beta \lambda (\langle V \rangle_0 \langle H_0 \rangle_0 - \langle V H_0 \rangle_0) \quad (392)$$

21. Anharmonikus oszcillátor

Az előző fejezetben tárgyalt perturbációszámítás módszereit alkalmazzuk az anharmonikus inga esetére! Vizsgáljuk az alábbi Hamilton-függvényt

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2}_{H_0} + \lambda x^4. \quad (393)$$

A perturbálatlan rendszer állapotösszege a szokásos harmonikus oszcillátor állapotösszeg:

$$Z_0 = \frac{1}{\hbar\beta\omega}. \quad (394)$$

A negyedfokú potenciál várhatóértéke a perturbálatlan rendszer eloszlása szerint

$$\langle x^4 \rangle_0 = \frac{\int x^4 e^{-\beta H_0} dx}{\int e^{-\beta H_0} dx} \underset{u=\frac{\beta m \omega^2}{2}}{=} \frac{\int x^4 e^{-ux^2} dx}{\int e^{-ux^2} dx} = \frac{\partial_u^2 \sqrt{\pi/u}}{\sqrt{\pi/u}} = \frac{\sqrt{\pi} \partial_u^2 u^{-1/2}}{\sqrt{\pi/u}} = \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \frac{u^{-5/2}}{u^{-1/2}} = \frac{3}{4} \frac{1}{u^2}, \quad (395)$$

$$= \frac{3}{(\beta m \omega^2)^2}. \quad (396)$$

Az energia tehát

$$E = -\partial_\beta \ln Z \approx -\partial_\beta (\ln Z_0 - \beta \lambda \langle x^4 \rangle_0) = -\partial_\beta \left(\ln Z_0 - \beta \lambda \frac{3}{(\beta m \omega^2)^2} \right) \quad (397)$$

$$= k_B T - \frac{3\lambda}{m^2 \omega^4} (k_B T)^2. \quad (398)$$

A hőkapacitás pedig

$$C = k_B - \frac{6\lambda}{m^2 \omega^4} k_B^2 T. \quad (399)$$

22. Ideális gáz forgó hengerben

Az alábbiakban egy olyan rendszert fogunk vizsgálni melyet célszerű nem inerciális rendszerben leírni. A vizsgálandó rendszer egy L hosszúságú és R sugarú tengelye körül ω szögsebességgel forgó henger alakú tartályba zárt ideális gáz.

Jelöljük a labor rendszerben egyetlen részecske koordinátáit \vec{r} -al. Ezen részecske Lagrange-függvénye a szokásos

$$L = \frac{1}{2} m \left(\dot{\vec{r}} \right)^2 \quad (400)$$

alakot ölti. Ha a hengerrel együtt forgó koordináta rendszerben ez az

$$L = \frac{1}{2} m \left(\dot{\vec{r}} + \vec{\omega} \times \vec{r} \right)^2 \quad (401)$$

kifejezésre módosul. Az \vec{r} koordinátaához kanonikusan konjugált impulzus

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = m \left(\dot{\vec{r}} + \vec{\omega} \times \vec{r} \right), \quad (402)$$

azaz

$$\dot{\vec{r}} = \vec{p}/m - \vec{\omega} \times \vec{r}. \quad (403)$$

A Hamilton-függvény a Lagrange-függvény Legendre-transzformációjából határozzuk meg:

$$H = \dot{\vec{r}} \cdot \vec{p} - L, \quad (404)$$

$$= \vec{p} \cdot (\vec{p}/m - \vec{\omega} \times \vec{r}) - \frac{1}{2}m(\vec{p}/m)^2, \quad (405)$$

$$= \frac{(\vec{p} - m\vec{\omega} \times \vec{r})^2}{2m} - \frac{1}{2}m(\vec{\omega} \times \vec{r})^2. \quad (406)$$

Vegyük észre hogy a Coriolis-erőért felelős $\vec{\omega} \times \vec{r}$ tag a kifejezés első részében a statisztikus állapotösszegbe nem ad járulékot hiszen az az impulzus integrál origóját tologatja csak! A kifejezés második része pedig egy harmonikus potenciál, a centrifugális erőért felelős tag mely a henger palástjához igyekszik szorítani a részecskét. Az \vec{r} és $\vec{\omega}$ vektorokat vegyük fel az

$$\vec{\omega} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \omega \end{pmatrix}, \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (407)$$

alakban ahol az x, y és z koordinátákra a henger a következő megszorításokat rója ki:

$$x^2 + y^2 < R^2, \quad z \in [0, L]. \quad (408)$$

A Hamilton-függvény tehát

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 r_{2D,i}^2, \quad r_{2D,i}^2 = x_i^2 + y_i^2. \quad (409)$$

Az állapotösszeg pedig

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3p \int_{\text{henger}} d^3r e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 r_{2D}^2 \right]}. \quad (410)$$

Egy részecske járuléka

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} L 2\pi \int_0^R dr_{2D} r_{2D} e^{\beta \frac{1}{2} m \omega^2 r_{2D}^2}, \quad (411)$$

$$u = \frac{\beta m \omega^2 r_{2D}^2}{2}, \quad \frac{du}{\beta m \omega^2 r_{2D}} = dr, \quad (412)$$

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \frac{L 2\pi}{\beta m \omega^2} \int_0^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} du e^u, \quad (413)$$

$$= \frac{1}{h^3} \sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \frac{L 2\pi}{\beta m \omega^2} \left[e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1 \right]. \quad (414)$$

Az energia várható értéke:

$$E = -\partial_\beta \ln Z = -\partial_\beta N \left[\ln \left(e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1 \right) - \frac{5}{2} \ln \beta \right], \quad (415)$$

$$= \frac{5}{2} N k_B T - N \frac{m \omega^2 R^2}{2} \frac{e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}}}{e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1}. \quad (416)$$

Vetekedő energia skálák: $k_B T$ és $\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}$. Ha $\frac{m \omega^2 R^2}{2} \ll k_B T$ lassú forgás vagy nagy hőmérséklet esetén, alkalmazva az ismert

$$e^x \underset{x \approx 0}{\approx} 1 + x \quad (417)$$

közelítést az energia várhatóértéke az

$$\begin{aligned} E &\approx \frac{5}{2} N k_B T - N \frac{m \omega^2 R^2}{2} \frac{1 + \frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}}{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} \\ &= \frac{5}{2} N k_B T - N k_B T \left[1 + \frac{\beta m \omega^2 R^2}{2} \right] \\ &= \frac{3}{2} N k_B T - N \frac{m \omega^2 R^2}{2} \end{aligned} \quad (418)$$

kifejezéssel becsülhető.

Ha $\frac{m\omega^2 R^2}{2} \gg k_B T$ azaz gyors forgás illetve kicsi hőmérséklet akkor a (416) képletben az első tagot elhanyagolhatjuk és a második tag pedig az

$$E \approx -N \frac{m\omega^2 R^2}{2} \quad (419)$$

alakra egyszerűsödik. Azaz minden részecske a henger palástjára simul!

Vizsgáljuk meg a rendszerben uralkodó nyomásviszonyokat. Ehhez először határozzuk meg a szabad energiát termodinamikai határesetben a Stirling-formula (47) segítségével kapjuk hogy

$$F = -k_B T \ln Z \approx -k_B T N \ln Z_1 + N k_B T (\ln N - 1). \quad (420)$$

A tetőlapra ható erő

$$-\partial_L F = -\partial_L [-k_B T N \ln L] = \frac{k_B T N}{L} \quad (421)$$

A palástra ható nyomás $p_{\text{palást}}$ a szabadenergia sugár szerinti deriváltjával hozható kapcsolatba:

$$p_{\text{palást}} 2R\pi L = -\partial_R F = -\partial_R \left[-k_B T N \ln \left(e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1 \right) \right] = N m \omega^2 R \frac{e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}}}{e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1} \quad (422)$$

$$p_{\text{palást}} = \frac{N m \omega^2}{2\pi L} \frac{e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}}}{e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1}. \quad (423)$$

A részecskék radiális sűrűség eloszlása a (410)-ben szereplő integrálok részleges elvégzéséből

$$\begin{aligned} n(r) &= N \frac{e^{\beta \frac{1}{2} m \omega^2 r_{2D}^2}}{\int_{\text{henger}} d^3 r e^{\beta \frac{1}{2} m \omega^2 r_{2D}^2}} = \frac{N e^{\beta \frac{1}{2} m \omega^2 r_{2D}^2}}{2\pi L \int_0^R dr_{2D} r_{2D} e^{\beta \frac{1}{2} m \omega^2 r_{2D}^2}} \\ &= \frac{N}{2\pi L} \frac{\beta m \omega^2 e^{\beta \frac{1}{2} m \omega^2 r_{2D}^2}}{\left(e^{\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}} - 1 \right)}. \end{aligned} \quad (424)$$

Össze vetve ezt a kifejezés a palástot érő nyomás (423) kifejezésével kapjuk hogy

$$p(r) = n(r) k_B T. \quad (425)$$

Felintegrálva a nyomást a henger tetőlapjára

$$2\pi k_B T \int_0^R dr r n(r) = \frac{N k_B T}{L} \quad (426)$$

nem meglepő módon, visszakapjuk a tetőlapra ható erő (421) kifejezését.

23. Súlyos dugattyú

Vizsgáljunk egy súlyos dugattyúszelep által kordában tartott ideális gázt! A gáz részecskéinek súlya a szelep súlyához képest elhanyagolható ezért tekintsünk el a nehézségi erőnek a gáz részecskékre gyakorolt hatását! Határozzuk meg a rendszer energiáját illetve a dugattyú pozíciójának várható értékét!

A rendszer Hamilton-függvénye:

$$H = \frac{P^2}{2M} + M g X + \sum_i \frac{p_i^2}{2m}, \quad (427)$$

A koordináták az alábbi határok között változhatnak

$$0 < x_i < X, \quad 0 < y_i, z_i < L, \quad L^2 = A. \quad (428)$$

Az állapotösszeg tehát

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{h} \int e^{-\beta H} \left(\prod_i d\vec{p}_i d\vec{r}_i \right) dP dX, \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} A^N \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} \left(\sqrt{\frac{2M\pi}{\beta}} \right) \int_0^\infty X^N e^{-\beta M g X} dX. \end{aligned} \quad (429)$$

Végrehajtva az

$$u = \beta M g X, \frac{du}{dX} = \beta M g \quad (430)$$

változó cserét kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} A^N \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} \left(\sqrt{\frac{2M\pi}{\beta}} \right) \int_0^\infty \left(\frac{u}{\beta M g} \right)^N e^{-u} \frac{du}{\beta M g}, \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} A^N \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} \left(\sqrt{\frac{2M\pi}{\beta}} \right) \frac{\Gamma(N+1)}{(\beta M g)^{N+1}}, \\ &= \frac{1}{h^{3N}} A^N \left(\sqrt{2m\pi} \right)^{3N} \sqrt{2M\pi} \frac{1}{(Mg)^{N+1}} \beta^{-(N+1+3N/2+1/2)}. \end{aligned} \quad (431)$$

Ebből az átlagos energia:

$$E = -\partial_\beta \ln Z = (N+1+3N/2+1/2)k_B T \underset{N \gg 1}{\approx} \frac{5N}{2} k_B T \quad (432)$$

Kapjuk tehát hogy az állandó nyomáson az ideális gáz hőkapacitása nagyobb mint állandó térfogaton:

$$C_p = C_V + Nk_B \quad (433)$$

A dugattyú átlagos helyzetét $\langle X \rangle$ háromféle módon fogjuk meghatározni. Először is az ideális gáztörvényből egy durvának tűnő de intelligens becslés alapján kapjuk hogy:

$$pV = Nk_B T \quad (434)$$

$$\frac{Mg}{A} \langle X \rangle = Nk_B T \quad (435)$$

$$\langle X \rangle = \frac{Nk_B T}{Mg} \quad (436)$$

Az ekvipartíció tétel (289) és a fent számolt átlagos energia (432) segítségével kapjuk hogy:

$$E = \underbrace{\left\langle \frac{p^2}{2M} \right\rangle}_{\frac{1}{2} k_B T} + Mg \langle X \rangle + \underbrace{\left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle}_{\frac{3}{2} N k_B T} = (N+1+3N/2+1/2)k_B T \quad (437)$$

azaz

$$\langle X \rangle = \frac{(N+1)k_B T}{Mg}. \quad (438)$$

Hasonló eredményre jutunk ha az átlag értékét direkt módon számítjuk:

$$\langle X \rangle = \frac{\int X e^{-\beta H} d\Gamma}{\int e^{-\beta H} d\Gamma} = -\frac{1}{\beta M} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial g} \int e^{-\beta H} d\Gamma = -\frac{1}{\beta M} \partial_g \ln Z = \frac{1}{M} \partial_g F \quad (439)$$

$$\ln Z = -(N+1) \ln g + \dots \quad (440)$$

$$\langle X \rangle = \frac{(N+1)k_B T}{Mg}. \quad (441)$$

VI. rész

Nagykanonikus és egyéb sokaságok

Nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta E_n(N) - \alpha N} \quad (442)$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-\beta H(p,q,N) - \alpha N} \quad (443)$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (444)$$

Nagykanonikus potenciál:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad (445)$$

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N \quad (446)$$

$$= -pV \quad (447)$$

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (448)$$

Részecskeszám (átlagos):

$$\langle N \rangle = -\partial_{\alpha} \ln \mathcal{Z}|_{V, \beta} \quad (449)$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = -\partial_{\alpha} \langle N \rangle|_{V, \beta} \quad (450)$$

24. Óriás abszorbens molekula ideális gázban

Vizsgáljunk egy óriás abszorbens molekula és egy adott p nyomású és T hőmérsékletű ideális gáz kölcsönhatását. A molekula legfeljebb két atomot tud megkötni a gázmolekulákból. Ha egy atom van megkötve a molekulán akkor a kötési energia $-u$ ha két atom van megkötve a molekulán akkor a kötési energia $-2v$.

Határozzuk meg hogy átlagosan hány részecske van a molekulára kötve az ideális gáz nyomásának és hőmérsékletének függvényében. Vizsgáljuk a $p \rightarrow 0$ és $p \rightarrow \infty$ határeseteket!

Határozzuk meg először is a gáz molekula nagykanonikus állapotösszegét! Az 1. táblázat segítségével az állapotösszeg

energia	0	$-u$	$-2v$
részecskeszám	0	1	2
degeneráció	0	2	1

1. táblázat. Abszorbens molekula energia-részecskeszám-degeneráció térképe

$$\mathcal{Z}_{mol} = \underbrace{1}_{N=0} + \underbrace{2e^{-\beta(-u-\mu)}}_{N=1} + \underbrace{e^{-\beta(-2v-\mu 2)}}_{N=2} \quad (451)$$

Melyből a nagykanonikus potenciál (445) segítségével

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{mol}, \quad (452)$$

az átlagos abszorbeált gázmolekulák számára (449) alapján kapjuk, hogy

$$\langle N_{absz} \rangle = -\partial_{\mu} \Phi = \frac{2e^{\beta(u+\mu)} + 2e^{2\beta(v+\mu)}}{1 + 2e^{\beta(u+\mu)} + e^{2\beta(v+\mu)}}. \quad (453)$$

A μ kémiai potenciált itt a környezet, azaz az ideális gáz határozza meg (intenzív paraméterek egyenlősége egyensúlyban)! Vegyük észre hogy a releváns meghatározandó paraméter $e^{\beta\mu}$. Vegyük észre, hogy azonos részecskékből álló rendszer nagykanonikus állapotösszege \mathcal{Z} és egy alrendszer kanonikus állapotösszege Z_1 között fennáll az alábbi egyszerű összefüggés:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} Z_1^N e^{\beta\mu N} = e^{(Z_1 e^{\beta\mu})}, \quad (454)$$

ahol az exponenciális függvény Taylor-sorát felismerve értékeltük ki az összegzést. Ideális gáz esetén tehát kapjuk hogy

$$\mathcal{Z}_{\text{id.gáz}} = e^{(Z_1 e^{\beta\mu})}, \quad (455)$$

ahol

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3p d^3r e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h} \right)^{3/2}. \quad (456)$$

egy gáz atom kanonikus állapotösszege. A gázfázisban lévő atomok átlagos száma tehát (449) segítségével

$$\begin{aligned} \langle N_{\text{id.gáz}} \rangle &= -\partial_{\alpha} \ln \mathcal{Z}_{\text{id.gáz}} = \frac{1}{\beta} \partial_{\alpha} \ln \mathcal{Z}_{\text{id.gáz}} = -\partial_{\mu} \ln \Phi_{\text{id.gáz}} \\ &= \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} (Z_1 e^{\beta\mu}) = Z_1 e^{\beta\mu} \end{aligned} \quad (457)$$

Kapjuk tehát, hogy

$$e^{\beta\mu} = \frac{\langle N_{\text{id.gáz}} \rangle}{Z_1} = \frac{\langle N_{\text{id.gáz}} \rangle}{V} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-3/2}. \quad (458)$$

kihasználva az ideális gáz állapotegyenletét

$$pV = \frac{\langle N_{\text{id.gáz}} \rangle}{\beta}, \quad (459)$$

kapjuk, hogy

$$e^{\beta\mu} = p\beta \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-3/2}. \quad (460)$$

Ezt a kifejezést visszahelyettesítve (453) megkapjuk hogy a környezet nyomásától és hőmérsékletétől függően hány atom van a molekulához kötve. Vizsgáljuk most meg nagy és kis nyomás határesetekben hogy alakul ez a kifejezés!

Kis nyomáson $p \rightarrow 0$, azaz $e^{\beta\mu} \rightarrow 0$ a nevezőben elhanyagolhatjuk az 1-es melletti tagokat a számlálóban pedig az $e^{2\beta\mu}$ -s tagokat

$$\lim_{p \rightarrow 0} \langle N_{\text{absz}} \rangle = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{2e^{\beta(u+\mu)} + 2e^{2\beta(v+\mu)}}{1 + 2e^{\beta(u+\mu)} + e^{2\beta(v+\mu)}} \approx 2e^{\frac{u}{k_B T}} \frac{p}{k_B T} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h} \right)^{-3/2}. \quad (461)$$

Nagy nyomáson $p \rightarrow \infty$, azaz $e^{\beta\mu} \rightarrow \infty$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \langle N_{\text{absz}} \rangle = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2x + 2x^2}{1 + 2x + x^2} = 2, \quad (462)$$

tehát mindenki be van töltve.

7. Gyakorlat. Vezessük le (458)-t kanonikus formalizmusban.

25. Tapadós falú bögre

Vizsgáljuk meg kanonikus és nagykanonikus formalizmusban egy tapadós falú edénybe helyezett ideális gáz az edény falához kötött atomjainak számát! Az edény falának B számú kötési helye van melyekre tapadva a gáz egy részecskéje $-\varepsilon$ kötési energiával bír. Tegyük fel hogy a gáz részecskéinek száma N sokkal nagyobb mint a kötési helyek száma, azaz ahol szükséges, élhetünk a $B \ll N$ feltevéssel.

Kanonikus

A teljes rendszer (kötött és kötetlen atomok) állapotösszege

$$Z = \sum_{n=0}^B \overbrace{\binom{B}{n}}^{\text{kötött}} e^{\beta \varepsilon n} \underbrace{\frac{Z_1^{N-n}}{(N-n)!}}_{\text{nem kötött}}. \quad (463)$$

Megjegyzés: A kombinatorikai faktor átírása

$$\binom{B}{n} \frac{1}{(N-n)!} = \binom{B}{n} \frac{1}{(N-n)!} \frac{n!}{n!} \frac{N!}{N!} \quad (464)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\text{Gibbs}} \times \underbrace{\binom{N}{n}}_{\text{atomok kiválasztás}} \times \underbrace{n!}_{\text{kötési konfigurációk száma}} \times \underbrace{\binom{B}{n}}_{\text{kötési hely kiválasztása}} \quad (465)$$

egy másik megközelítésből világít rá az állapot összeg struktúrájára.

A kötött részecskék számának direkt meghatározása a kanonikus átlagok (285) definíciója alapján

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^B n \binom{B}{n} e^{\beta \varepsilon n} \frac{Z_1^{N-n}}{(N-n)!}}{\sum_{n=0}^B \binom{B}{n} e^{\beta \varepsilon n} \frac{Z_1^{N-n}}{(N-n)!}} = \frac{\sum_{n=0}^B n \binom{B}{n} e^{\beta \varepsilon n} \frac{Z_1^{N-n}}{(N-n)!} \textcolor{red}{N!}}{\sum_{n=0}^B \binom{B}{n} e^{\beta \varepsilon n} \frac{Z_1^{N-n}}{(N-n)!} \textcolor{red}{N!}}. \quad (466)$$

Kihasználva hogy $N \gg B$ azaz $N \gg n$:

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1) \dots (N-n+1) \underset{n \ll N}{\approx} N^n, \quad (467)$$

A kötött részecskék száma

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^B n \binom{B}{n} \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right)^n}{\sum_{n=0}^B \binom{B}{n} \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right)^n} = \frac{\sum_{n=0}^B n \binom{B}{n} \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right)^n}{\left[1 + \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right) \right]^B} \quad (468)$$

$$= \frac{\textcolor{red}{\sum_{n=1}^B} \frac{B!}{(n-1)!(B-n)!} \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right)^n}{\left[1 + \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right) \right]^B} = \frac{\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} B \sum_{n=1}^B \frac{(B-1)!}{(n-1)!(B-n)!} \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right)^{n-1}}{\left[1 + \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right) \right]^B} \quad (469)$$

$$= \frac{\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} B \left[1 + \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right) \right]^{B-1}}{\left[1 + \left(\frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_1} \right) \right]^B} = \frac{\frac{N}{Z_1} e^{\beta \varepsilon} B}{1 + \frac{N}{Z_1} e^{\beta \varepsilon}}. \quad (470)$$

Nagykanonikus

A kötött atomok nagykanonikus állapotösszege (442) szerint

$$\mathcal{Z}_{\text{kötött}} = \sum_{n=0}^B \binom{B}{n} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)n} = \left[1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} \right]^B. \quad (471)$$

A nagykanonikus termodinamikai potenciál

$$\Phi = - \frac{\ln \mathcal{Z}_{\text{kötött}}}{\beta} \quad (472)$$

kémiai potenciál szerinti deriváltja (449) adja meg a kötött részecskék várható értékét:

$$\begin{aligned}\langle n \rangle &= -\partial\mu\Phi, \\ &= \frac{1}{\beta}\partial\mu B \ln \left[1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} \right],\end{aligned}\tag{473}$$

$$= B \frac{e^{\beta(\varepsilon+\mu)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)}}.\tag{474}$$

Az előző feladatban láttuk hogy a μ kémiai potenciál kifejezhető a gáz fázisban levő részecskék számával és a egy gáZRészecske kanonikus állapotösszegevel (458), azaz:

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{Z_1} = p\beta \left(\frac{2\pi m}{\beta h} \right)^{-3/2}.\tag{475}$$

Megjegyzés: Itt is támaszkodunk a termodinamikai határesetekben érvényes $N \gg n$ közelítésre!

Kapjuk tehát, a várakozásainknak megfelelően, hogy (474) és (470) megegyeznek!

26. Féligáteresztő tartály

Vizsgáljunk egy V térfogatú vegyes gázt félig áteresztő tartályban, A típusú atomok átmennek B típusúak nem. A környezetben A atomok vannak T hőmérsékleten és p_0 nyomáson. Átlagosan mennyi A atom van a tartályban és mekkora nyomást képviselnek?

Vegyes sokasággal

Tekinthetünk a tartályra mint az A atomok szempontjából nagykanonikus, a B atomok szempontjából kanonikus eloszlás szerint viselkedő rendszerre. Ekkor bevezethetjük a „vegyes” állapotösszeget:

$$\mathbb{Z} = \frac{1}{N_B!} Z_{1B}^{N_B} e^{(Z_{1A} e^{\beta\mu_A})}\tag{476}$$

Ahol egy A illetve B részecske állapot összege, a szokásos

$$Z_{1A/B} = V \left(\frac{2\pi m_{A/B}}{\beta h} \right)^{3/2} = V z_{A/B},\tag{477}$$

alakot ölti. A „vegyes” termodinamikai potenciál, a kanonikus és a nagykanonikussal analóg módon:

$$\mathbb{F}(T, V, N_B, \mu_A) = -k_B T \ln \mathbb{Z}\tag{478}$$

$$d\mathbb{F} = -SdT - pdV + \mu_B dN_B - N_A d\mu_A\tag{479}$$

A releváns fizikai mennyiségek várható értékei a megfelelő paraméter szerinti deriváltakkal állíthatók elő:

$$\langle N_A \rangle = -\partial_{\mu_A} \mathbb{F}, \quad \mu_B = \partial_{N_B} \mathbb{F},\tag{480}$$

$$p = -\partial_V \mathbb{F}.\tag{481}$$

Az A részecskék számának várható értéke a tartályban tehát

$$\langle N_A \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu_A} \ln \frac{1}{N_B!} Z_{1B}^{N_B} e^{(Z_{1A} e^{\beta\mu_A})} = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu_A} (Z_{1A} e^{\beta\mu_A}),\tag{482}$$

$$= Z_{1A} e^{\beta\mu_A},\tag{483}$$

$$= V z_A e^{\beta\mu_A}.\tag{484}$$

A tartályban uralkodó nyomás

$$p = -\partial_V \mathbb{F} = \frac{1}{\beta} \partial_V \ln (V)^{N_B} e^{((z_A V) e^{\beta\mu_A})} = \frac{1}{\beta} \partial_V \left[\ln (V)^{N_B} + ((z_A V) e^{\beta\mu_A}) \right]\tag{485}$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{N_B}{V} + \frac{1}{\beta} e^{\beta\mu_A} z_A = \frac{1}{\beta} \frac{N_B}{V} + \frac{1}{\beta} e^{\beta\mu_A} \frac{Z_{1A}}{V} = \frac{N_B + \langle N_A \rangle}{\beta V}.$$

A környezetben az A atomok ideális gázt alkotnak tehát érvényes rájuk az ideális gázokra vonatkozó állapotegyenlet

$$\frac{\langle N_k \rangle}{V_k} = \beta p_0,\tag{486}$$

illetve a nagykanonikus sokaságokra jellemző (484) összefüggés is:

$$\frac{\langle N_k \rangle}{V_k} = z_A e^{\beta \mu_A} \quad (487)$$

Kapjuk tehát hogy az A atomok sűrűsége a teljes rendszerre vonatkozóan homogén, a tartályon kívül és belül egyaránt megegyezik.

$$\frac{\langle N_A \rangle}{V} = \beta p_0. \quad (488)$$

Össze vetve ez (485)-el kapjuk hogy a tartályban uralkodó nyomás, a parciális nyomások törvényének megfelelően

$$p = \frac{N_B k_B T}{V} + p_0. \quad (489)$$

A kémiai potenciál egyensúlyából

Az A atomok egyensúlyi eloszlását a rájuk vonatkozó kémiai potenciálok azonosságából is megkaphatjuk. Először is vegyük észre hogy a tartályban a két komponensű ideális gáz állapotegyenlete egyszerűen

$$pV = (\langle N_A \rangle + N_B) k_B T. \quad (490)$$

Mivel

$$\mu_A^{benn} = \mu_A^{kinn} = \mu_A, \quad \beta^{benn} = \beta^{kinn}, \quad (491)$$

$$\beta p_0 = \frac{\langle N_k \rangle}{V_k} = z_A e^{\beta \mu_A} = \frac{\langle N_A \rangle}{V} \quad (492)$$

vissza helyettesítve ezt a tartály gáztörvényébe vissza kapjuk (489)-t.

VII. rész

Gyakorló példák - I

8. Gyakorlat. Vizsgáljunk feles spinű részecskék inkohereus szuperpozícióját! Legyen $t = 0$ -ban a rendszer az $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$ operátor $+\frac{\hbar}{2}$ sajátértékű állapotának és a $\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x$ operátor $-\frac{\hbar}{2}$ sajátértékű állapotának 60%-40% keveréke. Hason a rendszerre T ideig egy y irányú mágneses tér azaz a Hamilton-operátor $\hat{H} = \mu\frac{\hbar}{2}B\hat{\sigma}_y$. Számítsuk ki

1. $t = 0$ -ban \hat{S}_z sajátbázisában a sűrűségmátrixot
2. $t = T$ -ben \hat{S}_z sajátbázisában a sűrűségmátrixot
3. $t = T$ -ben $\langle \hat{S}_z \rangle$ -t

Útmutatás: Hasznos lehet a Pauli-mátrixokra vonatkozó

$$e^{i\alpha\vec{n}\cdot\vec{\sigma}} = \sigma_0 \cos \alpha + i\vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \alpha, \quad (493)$$

ahol \vec{n} egy egység hosszúságú vektor.

9. Gyakorlat. Egy pont részecske két dimenziós mozgást végez. A rendszer Hamilton-operátora

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + U(x, y), \quad (494)$$

$$U(x, y) = A(x^2 - xy + 3y^2)^2. \quad (495)$$

Határozzuk meg a potenciális energia várható értékét ha a részecske egy véges hőmérsékletű hőartálllyal van kapcsolatban!

Útmutatás: Vegyük észre hogy a potenciál a koordináták homogén függvénye!

10. Gyakorlat. Lássuk be Von Leeuwen tételét: klasszikus fizikában nincs diamágnesség!

Legyen egy N töltött részecskéből álló rendszer Hamilton-operátora mágneses tér nélkül $H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$ mely a $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ tér hatására $H(\vec{r}_1, \vec{p}_1 - e_1\vec{A}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2 - e_2\vec{A}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N - e_N\vec{A}_N)$ alakot ölti ahol értelem szerűen e_i az i -edik részecske töltése és \vec{A}_i a vektor potenciál értéke az i -edik részecske helyén, $\vec{A}_i = \vec{A}(\vec{r}_i)$. Határozzuk meg a rendszer M mágnesezettségét

$$M = \langle -\partial_B H \rangle = k_B T \partial_B \ln Z. \quad (496)$$

11. Gyakorlat. Vizsgáljunk N darab két atomos molekula ideális gázát V térfogaton és T hőmérsékleten. Egy molekula Hamilton-operátora legyen

$$H = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}K(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 \quad (497)$$

Határozzuk meg a

1. szabad energiát
2. a fajhőt
3. a molekulák méretére jellemző $\langle (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 \rangle$ várható értéket

12. Gyakorlat. Átlagosan milyen magasságban helyezkedik el egy relativisztikus pattogó labda ha T hőmérsékletű hőfürdővel van kapcsolatban?