

Statisztikus Fizika Gyakorlat

2016. február 22.

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:

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

Végezzünk el még egy változó cserét!

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

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

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

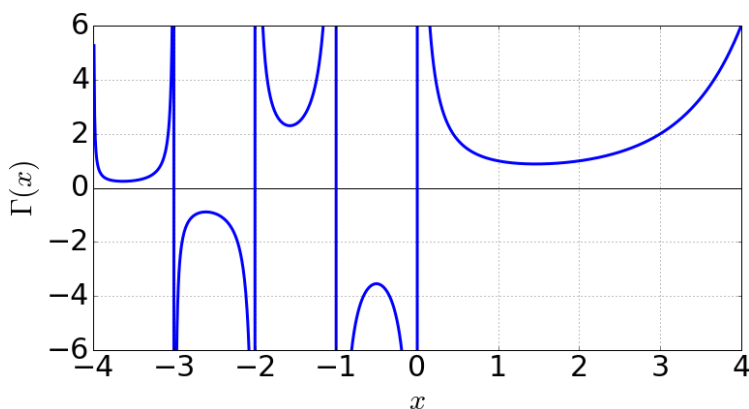
HF-01: Lássuk be hogy ha $a > 0$ valós szám akkor:

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

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:

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

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:

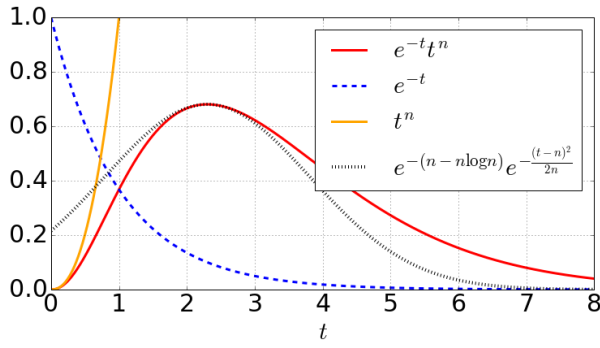
$$u = t^{1/2}, \quad (33)$$

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

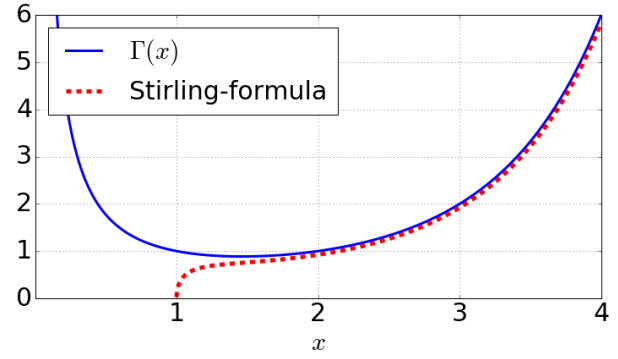
Így kapjuk hogy

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

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



(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:

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

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

$$= \int_0^\infty e^{-t+n \ln t} dt$$

$$= \int_0^\infty e^{-f_n(t)} dt,$$

$$f_n(t) = t - n \ln t. \quad (39)$$

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

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:

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

Ezekből

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{\dagger}, \quad (63)$$

$$\text{Tr}\hat{\rho} = 1, \quad (64)$$

$$\text{Tr}\hat{\rho}^2 \leq 1. \quad (65)$$

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

$$\hat{\rho} = |\varphi\rangle \langle\varphi|. \quad (66)$$

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:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (67)$$

Egy általános tiszta állapot ezek lineár kombinációjaként áll elő:

$$|\varphi\rangle = a |\uparrow\rangle + b |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (68)$$

Az állapotok normáltsága megszorítja a két kifejtési együtthatót:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1, \rightarrow aa^* + bb^* = 1. \quad (69)$$

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 kifejtethetők.

Pauli-mátrixok:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (70)$$

Identitás:

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (71)$$

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):

$$\sigma_i \sigma_j = i \varepsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \sigma_0. \quad (72)$$

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

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (73)$$

A (72) szorzat szabályokból következik hogy:

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) (\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = a_p \sigma_p b_q \sigma_q \quad (74)$$

$$= i \varepsilon_{pqk} a_p b_q \sigma_k + \delta_{pq} a_p b_q \sigma_0 \quad (75)$$

$$= (\vec{a} \cdot \vec{b}) \sigma_0 + i (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma} \quad (76)$$

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

$$\text{Tr}((\vec{a} \cdot \vec{\sigma})) = 0. \quad (77)$$

Szintén a szorzat szabályok és a nyomtalanság következménye hogy

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

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

$$\det(\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) = -\vec{a} \cdot \vec{a} = -a^2, \quad (79)$$

ahol

$$a = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}. \quad (80)$$

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

$$\hat{\rho} = d_0 \sigma_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma} = d_0 \sigma_0 + d_x \sigma_x + d_y \sigma_y + d_z \sigma_z \quad (81)$$

$$= \begin{pmatrix} d_0 + d_z & d_x - i d_y \\ d_x + i d_y & d_0 - d_z \end{pmatrix} \quad (82)$$

Mivel a Pauli-mátrixok nyoma zérus, ezért σ_0 együtthatóját (64) egyértelműen meghatározza:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1 \rightarrow d_0 = \frac{1}{2}. \quad (83)$$

A $\hat{\rho}^2$ -re vonatkozó (65) kritérium a \vec{d} vektor hosszára ró megszorítást:

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 = \text{Tr} \left((d_0 \sigma_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma}) (d_0 \sigma_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma}) \right) \quad (84)$$

$$= \text{Tr} \left((d_0^2 + d^2) \sigma_0 \right) = 2 (d_0^2 + d^2). \quad (85)$$

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 \leq 1 \rightarrow 0 \leq d \leq \frac{1}{2}. \quad (86)$$

4.3. Példák

a) Tiszta állapot:

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

$$|\varphi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\uparrow\rangle + e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\downarrow\rangle. \quad (87)$$

Számítsuk ki ebben a tiszta állapotban a sűrűség mátrixot:

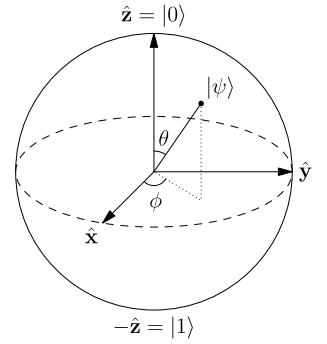
$$\hat{\rho} = |\varphi\rangle \langle\varphi| \quad (88)$$

$$\hat{\rho} = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + e^{-i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} |\uparrow\rangle \langle\downarrow| \quad (89)$$

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

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} \\ e^{i\phi} \frac{\sin(\theta)}{2} & \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos(\theta) & e^{-i\phi} \sin(\theta) \\ e^{i\phi} \sin(\theta) & 1 - \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (91)$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\sigma_0 + \sin(\theta) \cos(\phi) \sigma_x + \sin(\theta) \sin(\phi) \sigma_y + \cos(\theta) \sigma_z) \quad (92)$$



3. ábra. A Bloch-gömb

$$d = \frac{1}{2} \rightarrow \text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad \text{Tr} \hat{\rho}^2 = 1 \quad (93)$$

b) Teljesen kevert állapot:

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

$$\hat{\rho} = \frac{|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|}{2}, \quad (94)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{2}. \quad (95)$$

$$d = 0 \rightarrow \text{Tr} \hat{\rho} = 1, \quad \text{Tr} \hat{\rho}^2 = \frac{1}{2} \quad (96)$$

c) Részlegesen kevert állapot

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

$$\hat{\rho} = p |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + (1-p) |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \quad (97)$$

$$= \begin{pmatrix} p & 0 \\ 0 & 1-p \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{2} + \left(p - \frac{1}{2}\right) \sigma_z \quad (98)$$

$$d = \left(p - \frac{1}{2}\right)^2 \rightarrow \text{Tr}\hat{\rho} = 1, \quad \text{Tr}\hat{\rho}^2 = \frac{1}{2} + \left(p - \frac{1}{2}\right)^2 \quad (99)$$

HF-02: 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:

$$\text{Klasszikus rendszer: } \Omega_0(E) = \frac{1}{h^N} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) < E} (dp dq)^N \quad (100)$$

$$\text{Kvantumos rendszer: } \Omega_0(E) = \sum_{E_n < E} 1 = \sum_n \Theta(E - E_n) \quad (101)$$

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

$$\Omega(E, \delta E) = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E) \quad (102)$$

Állapotsűrűség:

$$\omega(E) = \frac{d\Omega_0}{dE} = \lim_{\delta E \rightarrow 0} \frac{\Omega(E, \delta E)}{\delta E} \quad (103)$$

Fázis térfogat elem szabály:

$$h = dp dq \quad (104)$$

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:

$$H = \frac{p^2}{2m}. \quad (105)$$

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

$$\Omega_0(E) = \int_{H < E} \frac{dp dq}{h} = \frac{2a}{h} \sqrt{2mE}. \quad (106)$$

5.2. Kvantumos

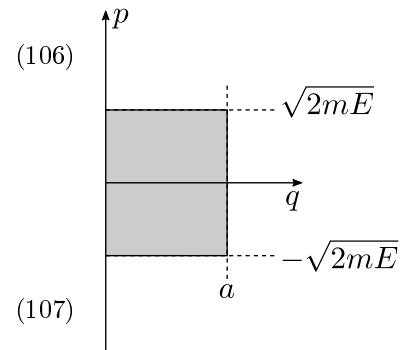
A kvantummechanikai leírás a Schrödinger-egyenlet megoldásával kezdődik.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi = E \psi, \quad (107)$$

$$\psi_k^\infty(x) = e^{ikx}, \quad (108)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (109)$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (110)$$



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

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (111)$$

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

$$\psi_k^{\text{zárt}}(x) = \frac{\psi_k^{\infty}(x) - \psi_{-k}^{\infty}(x)}{2i} = \sin(kx) \quad (112)$$

A peremfeltétel megköti a k hullámszám lehetséges értékét:

$$\psi(a) = 0 \rightarrow k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, \dots, n_{\max}, \quad (113)$$

$$k_{\max} = \frac{n_{\max}\pi}{a}, \quad (114)$$

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_{\max}\pi}{a} \right)^2. \quad (115)$$

Adott E energia alatt lévő állapotok száma tehát

$$\Omega_0(E) = \text{Int} \left[\frac{a}{\pi\hbar} \sqrt{2mE} \right] = \text{Int} \left[\frac{2a}{h} \sqrt{2mE} \right] \quad (116)$$

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:

$$\psi_k^{\text{periodikus}}(x) = \psi_k^{\infty}(x) = e^{ikx}, \quad (117)$$

$$\psi(x+a) = \psi(x), \quad (118)$$

$$\rightarrow e^{ikx} = e^{ikx+ika} \quad (119)$$

$$\rightarrow ka = 2n\pi \quad (120)$$

$$n = -n_{\max} \dots 0 \dots n_{\max} \quad (121)$$

Adott E energia alatt lévő állapotok száma tehát

$$\Omega_0(E) = 2\text{Int} \left[\frac{a}{2\pi} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right] + 1 = 2\text{Int} \left[\frac{a}{h} \sqrt{2mE} \right] + 1 \quad (122)$$

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

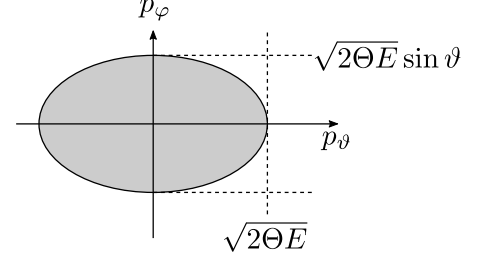
A rotátor egy egy térbeli tömegpont melynek r távolsága a koordináta rendszer középpontjától időben állandó, azaz

$$\frac{d}{dt}r = \dot{r} = 0. \quad (123)$$

6.1. Klasszikus

Fejezzük ki a pozíció és a sebesség vektorokat gömbi polárkoordináta rendszerben

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad \dot{\vec{r}} = r \begin{pmatrix} \dot{\vartheta} \cos \vartheta \cos \varphi - \dot{\varphi} \sin \vartheta \sin \varphi \\ \dot{\vartheta} \cos \vartheta \sin \varphi + \dot{\varphi} \sin \vartheta \cos \varphi \\ -r\dot{\vartheta} \sin \vartheta \end{pmatrix} \quad (124)$$



7. ábra. A rotátor fázisterének impulzus altere

A sebesség négyzete tehát

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 &= r^2 \left(\dot{\vartheta}^2 \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - \frac{\dot{\vartheta} \dot{\varphi} \sin(2\vartheta) \sin(2\varphi)}{2} \right), \\ \dot{y}^2 &= r^2 \left(\dot{\vartheta}^2 \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \frac{\dot{\vartheta} \dot{\varphi} \sin(2\vartheta) \sin(2\varphi)}{2} \right), \\ \dot{z}^2 &= r^2 \dot{\vartheta}^2 \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \quad (125)$$

$$(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = r^2 \left[\underbrace{\dot{\vartheta}^2 (\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \sin^2 \vartheta)}_1 + \dot{\varphi}^2 \overbrace{(\sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi)}^{\sin^2 \vartheta} \right]. \quad (126)$$

A kinetikus energia szögváltozókkal kifejezve a következő alakot ölti

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \quad (127)$$

$$= \frac{1}{2}mr^2 [\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta], \quad (128)$$

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

A Lagrange-függvény szokásos deriváltjaiból a szögváltozókhoz konjugált impulzusok

$$\mathcal{L} = E_{kin}, \rightarrow p_{\vartheta} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vartheta}} = \Theta \dot{\vartheta}, \quad p_{\varphi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = \Theta \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}, \quad (130)$$

és a Hamilton-függvény pedig

$$H = E_{kin} = \frac{1}{2\Theta} \left(p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right). \quad (131)$$

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

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^2} \int_{H < E} d\vartheta d\varphi dp_{\vartheta} dp_{\varphi}, \quad (132)$$

$$= \frac{1}{h^2} \pi \sqrt{2E\Theta} \sqrt{2E\Theta} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{\text{"t érszög" } = 4\pi}, \quad (133)$$

$$\Omega_0(E) = \frac{2\Theta E}{h^2}. \quad (134)$$

6.2. Kvantumos

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

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) \cdot (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}})}{2\Theta} = \frac{\hat{L}^2}{2\Theta}. \quad (135)$$

Ennek az operátornak a spektruma

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}. \quad (136)$$

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

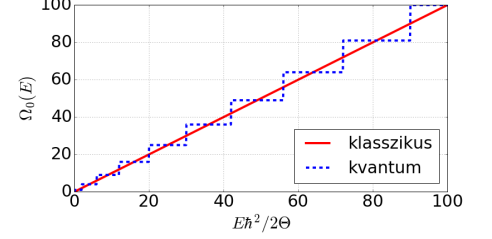
$$l_{max}(l_{max} + 1) = \text{Int} \left[\frac{2\Theta E}{\hbar^2} \right]. \quad (137)$$

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

$$\Omega_0(E) = \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) = (l_{max} + 1)^2. \quad (138)$$

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

$$\Omega_0(E) \approx \frac{2\Theta E}{\hbar^2}. \quad (139)$$



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

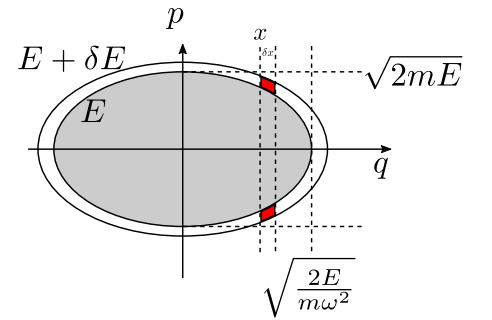
A Hamilton-függvény alakjából

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2, \quad (140)$$

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

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h} \int_{H < E} dp dq = \frac{1}{h} \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \pi, \quad (141)$$

$$\Omega_0(E) = \frac{E}{\hbar\omega}. \quad (142)$$



9. ábra. Az oszcillátor fázistere

7.2. Kvantumos

A kvantumos állapotszámoláshoz induljunk ki a harmonikus oszcillátor spektrumából:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (143)$$

Azaz egy adott E energia alatt az n index maximális értéke

$$n_{max} = \text{Int} \left[\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right], \quad (144)$$

amiből

$$\Omega_0(E) = \text{Int} \left[\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right] + 1 = \text{Int} \left[\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right]. \quad (145)$$

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:

$$P(x, x + \delta x) = \frac{t(x, x + \delta x)}{T_{per}} \quad (146)$$

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!

$$t(x, x + \delta x) = 2 \frac{\delta x}{v(x)}. \quad (147)$$

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

$$P(x, x + \delta x) = \frac{2dp(x)\delta x/h}{\Omega(E, \delta E)} = \frac{2 \frac{dp(x)}{dE} \delta E \delta x/h}{\Omega(E, \delta E)} \quad (148)$$

Felhasználva Ω definícióját (100) és a harmonikus oszcillátor állapotainak számát (142) kapjuk, hogy

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{d\Omega_0}{dE} \delta E = \frac{2\pi}{h\omega} \delta E. \quad (149)$$

Felhasználva a harmonikus oszcillátor energiáját

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{mv^2}{2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (150)$$

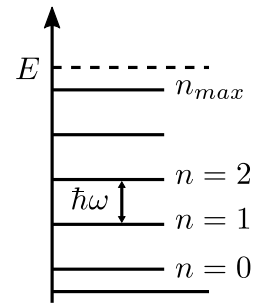
adp/dE derivált (talán nem túl meglepő módon)

$$\frac{1}{\frac{dp}{dE}} = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v. \quad (151)$$

A fentieket visszahelyettesítve (148)-be kapjuk, hogy

$$P(x, x + \delta x) = \frac{2 \frac{1}{v} \delta E \delta x/h}{\frac{2\pi}{h\omega} \delta E} = 2 \frac{\frac{\delta x}{v}}{\frac{2\pi}{\omega}} = \frac{t(x, x + \delta x)}{T_{per}}. \quad (152)$$

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



10. ábra. Az oszcillátor spektruma

HF-03: Határozzuk meg a klasszikus állapotok Ω_0 számát adott E energia alatt a következő rendszerekre!

1. Pattogó labda

$$H = \frac{p^2}{2m} + gx, \quad x \geq 0 \quad (153)$$

2. Relativisztikus oszcillátor

$$H = c|p| + \frac{1}{2}\alpha\omega^2 x^2, \quad (154)$$

3. Relativisztikus pattogó labda

$$H = c|p| + gx, \quad x \geq 0 \quad (155)$$

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:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E) \quad (156)$$

Termodinamikai határesetben használható feltevés:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E) = k_B \ln \omega(E) \delta E = k_B \ln \Omega_0(E) \quad (157)$$

Fundamentális egyenlet:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (158)$$

Hőmérséklet:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} \quad (159)$$

Nyomás:

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

Kémiai potenciál:

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

Hőkapacitás:

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad (162)$$

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

$$N = N_+ + N_- \quad (163)$$

A rendszer teljes E energiája értelem szerűen

$$E = (N_+ - N_-) \varepsilon = M \varepsilon, \quad M = -N, -N + 2, \dots, N \quad (164)$$

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

$$N = N_+ + N_-, \quad N_+ = \frac{N + M}{2} \quad (165)$$

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



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?

$$\Omega(E, \delta E) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (167)$$

Az állapotok számának ismeretében az entrópia (157)-nak megfelelően

$$S = k_B \ln \Omega = k_B (\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!). \quad (168)$$

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:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (169)$$

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= N \ln N - N - N_+ \ln N_+ + N_+ - N_- \ln N_- + N_- \\ &= (N_+ + N_-) \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- \\ &= -N_+ \ln \frac{N_+}{N} - N_- \ln \frac{N_-}{N} \end{aligned} \quad (170)$$

$$\frac{S}{k_B N} = -\frac{1 + M/N}{2} \ln \frac{1 + M/N}{2} - \frac{1 - M/N}{2} \ln \frac{1 - M/N}{2} \quad (171)$$

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

$$S = k_B N \ln 2 = k_B \ln 2^N \quad (172)$$

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

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial M}. \quad (173)$$

Némi algebrával

$$\frac{d}{dM} \left(\frac{N + M}{2} \ln \frac{N + M}{2N} \right) = \frac{1}{2} \ln \frac{N + M}{2N} + \frac{N + M}{2} \frac{2N}{N + M} \frac{1}{2N} \quad (174)$$

$$= \frac{1}{2} \ln \frac{N + M}{2N} + 1, \quad (175)$$

$$\frac{d}{dM} \left(\frac{N - M}{2} \ln \frac{N - M}{2N} \right) = -\frac{1}{2} \ln \frac{N - M}{2N} - 1, \quad (176)$$

kapjuk, hogy

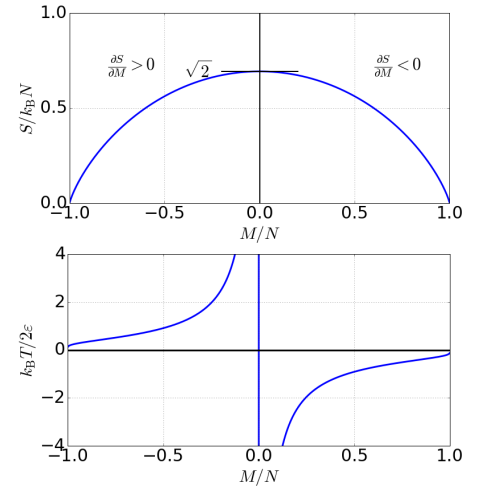
$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N - M}{N + M} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{1 - M/N}{1 + M/N}. \quad (177)$$

Mivel $\frac{M}{N} \sim \frac{E}{N}$ ezért a hőmérséklet, ahogy azt várjuk, intenzív mennyiség. Érdekes megjegyezni hogy az entrópia deriváltja $M/N = \pm 1$ esetén tart $\pm \infty$ -hez. Ennek megfelelően a hőmérséklet mind két esetben zérushoz tart. Exponencializálva a fenti 177 kifejezést

$$e^{\frac{2\varepsilon}{k_B T}} = \frac{1 - M/N}{1 + M/N}, \quad (178)$$

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

$$E = \varepsilon M = \varepsilon N \frac{1 - e^{\frac{2\varepsilon}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{2\varepsilon}{k_B T}}} = -\varepsilon N \tanh \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right). \quad (179)$$



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

Hasonlóan a pozitív illetve negatív energiájú „részecskék száma”:

$$N_+ = \frac{N+M}{2} = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}, \quad (180)$$

$$N_- = \frac{N-M}{2} = N \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (181)$$

A hőkapacitás a (162) szerint

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{\varepsilon N}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \frac{\varepsilon}{k_B T^2} = k_B N \frac{\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}, \quad (182)$$

$$= k_B N \frac{x^2}{\cosh^2 x}, \quad x = \frac{\varepsilon}{k_B T}. \quad (183)$$

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

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \underset{x \rightarrow \infty}{=} \frac{e^x}{2}, \quad (184)$$

míg magas hőmérsékleten azaz $x \rightarrow 0$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \cosh x = 1. \quad (185)$$

Ezen

összefüggések

segítségével:

$$T \rightarrow 0, x \rightarrow \infty, \quad C \rightarrow k_B N \left(\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}, \quad (186)$$

$$T \rightarrow \infty, x \rightarrow 0, \quad C \rightarrow \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2}. \quad (187)$$

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

$$\partial_x C \propto \partial_x \left(\frac{x^2}{\cosh^2 x} \right) = \frac{2x}{\cosh^2 x} - \frac{x^2 2 \sinh^2 x}{\cosh^4 x} = \frac{2x(1 - x \tanh x)}{\cosh^2 x} \quad (188)$$

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

$$1 - x_{max} \tanh x_{max} = 0. \quad (189)$$

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?

$$P_1^+ = \frac{(N-1)!}{(N_+-1)!N_-!} \frac{N_+!N_-!}{N!} = \frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (190)$$

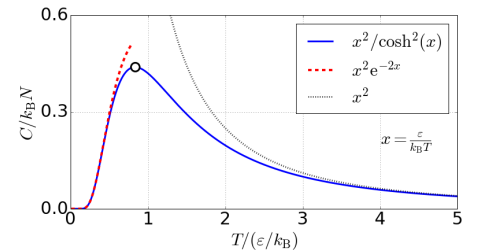
Hasonló megfontolások alapján annak a valószínűsége hogy az 1. rendszer a $-\varepsilon$ állapotban van:

$$P_1^- = \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (191)$$

A két valószínűség hányadosa

$$\frac{P_1^+}{P_1^-} = e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}. \quad (192)$$

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



13. ábra. N darab két állapotú rendszer hőkapacitása

9. N darab harmonikus oszcillátor

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

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}_i^2 \quad (193)$$

A rendszer teljes energiája a részrendszerek energiájának összege, azaz

$$E = \sum_{i=1}^N \hbar \omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \hbar \omega N + \hbar \omega \underbrace{\sum_{i=1}^N n_i}_M \quad (194)$$

Itt ismét érdemes bevezetni egy M paramétert:

$$E = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} N + M \right), \quad M \Leftrightarrow E, \quad (195)$$

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:

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!} \quad (196)$$

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

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(E, \delta E) \quad (197)$$

$$\approx (M + N) \ln (M + N) - (M + N) - M \ln M + M - N \ln N - N \quad (198)$$

$$= (M + N) \ln (M + N) - M \ln M - N \ln N. \quad (199)$$

A hőmérsékletet (159)-nek megfelelően számítva kapjuk hogy

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_{V,N} \underbrace{\left. \frac{\partial M}{\partial E} \right|_{V,N}}_{1/\hbar\omega} = \frac{k_B}{\hbar\omega} [\ln (M + N) + 1 - \ln M - 1] = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{M + N}{M} \quad (200)$$

$$= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{\frac{E}{N} + \frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N} - \frac{\hbar\omega}{2}}. \quad (201)$$

Mivel a hőmérséklet tehát E/N függvénye azaz, talán nem túl meglepő módon, intenzív mennyiség!

Exponencializálva ezt a kifejezést kapjuk hogy

$$\frac{\frac{E}{N} + \frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N} - \frac{\hbar\omega}{2}} = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (202)$$

Amelyből némi algebra után egy oszcillátorra jutó energia a hőmérséklet függésére kapjuk hogy

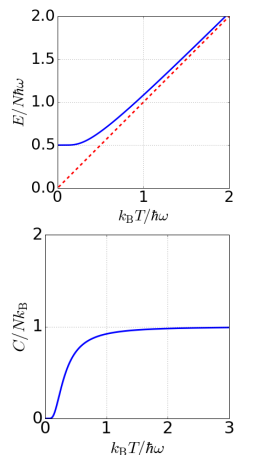
$$\frac{E}{N} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right). \quad (203)$$

Az energia alacsony hőmérsékleten jó közelítéssel

$$E \approx N \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (204)$$

A magas-hőmérsékletű viselkedés megértésére vezessük be az

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \beta \hbar\omega \quad (205)$$



14. ábra. N oszcillátor energiája és hőkapacitása

változót. Magas hőmérsékleten, azaz $x \rightarrow 0$ ekkor

$$\frac{E}{N\hbar\omega} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \left(\frac{x}{e^x - 1} \right) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \mathcal{O}(x^2) \right) = \frac{1}{x} \quad (206)$$

tehát $k_B T \gg \hbar\omega$ esetén

$$E \approx N k_B T \quad (207)$$

A hőkapacitás ezek után

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = k_B N \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} \quad (208)$$

$$= k_B N \frac{x^2}{\sinh^2(x)}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \quad (209)$$

10. Ideális gáz

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

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (210)$$

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

$$\Omega_0 = \int_{H(p,q) < E} \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} < E} d^{3N}p. \quad (211)$$

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

$$\Omega_0 = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\sqrt{2mE}\right)^{3N} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N}. \quad (212)$$

Az entrópia meghatározásához Ω helyett (157) szerint termodinamikai határesetben Ω_0 -t is használhatjuk.

$$S/k_B = \ln \Omega_0 \quad (213)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) - \ln N! - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \\ \text{Stirling-formula szerint} \quad &\approx \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) - N \ln N + N - \left(\frac{3N}{2} \right) \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \left(\frac{3N}{2} \right) \\ &= \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) - \frac{3}{2} N \ln N^{\frac{2}{3}} + N - \left(\frac{3N}{2} \right) \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \left(\frac{3N}{2} \right) \\ &= \frac{5}{2} N + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \frac{1}{N^{\frac{2}{3}}} \frac{2}{3N} \right) \\ &= \frac{5}{2} N + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{E}{N} \right) \\ &= N \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} e^{5/2} \right) \right] \end{aligned} \quad (214)$$

Kiindulva a hőmérsékletet (159) és a nyomást (160) definiáló összefüggésekből megkapjuk az ekvipartíció-tételből ismert energia kifejezést

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E}, \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (215)$$

és az ideális gáz állapotegyenletét

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{Nk_B}{V}, \Rightarrow pV = Nk_B T. \quad (216)$$

A kémiai potenciál (161) alapján

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = -k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} e^{5/2} \right) - \frac{3}{2} - 1 \right], \quad (217)$$

$$= -k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right) \right], \quad (218)$$

$$= -k_B T \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right]. \quad (219)$$

Ahogy vártuk a kémiai potenciál is intenzív mennyiség.