

## 4. statisztikus fizika gyakorlat

### 1. Kanonikus sokaság

Eddig volt: Mikrokanonikus sokaság:

- Energia rögzített.
- Állapotok statisztikus leírása:

$$\varrho(\{p_i\}, \{q_i\}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_{\delta E}(\mathcal{H}(\{p_i\}, \{q_i\}))}, & \mathcal{H}(\{p_i\}, \{q_i\}) \in [E - \delta E, E], \\ 0, & \mathcal{H}(\{p_i\}, \{q_i\}) \notin [E - \delta E, E]. \end{cases} \quad (1)$$

Mostantól **Kanonikus sokaság**:

- Energia fluktuálhat, a vizsgált rendszer egy hőfűrdővel, a környezettel van termikus kapcsolatban, mellyel energiát cserélhet. Az energia fluktuáció valószínűségi értelemben értendő, vagyis véges valószínűséggel mérhetünk különböző energiájú állapotokat, de ezek a valószínűségek időben **nem változnak**.
- Részecske szám rögzített.
- Állapotok statisztikus leírása: (Előadáson tanultak alapján)

$$Z(T) = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}, \text{ állapotösszeg, partíciós függvény,} \quad (2)$$

$$p_{\mu} = \frac{e^{-\beta E_{\mu}}}{Z(\beta)}, \mu \text{ mikroállapot előfordulási valószínűsége.} \quad (3)$$

Ahol  $E_{\mu}$  a kanonikus sokaságban vizsgált mikroállapotok energiája,  $Z$  az állapotösszeg, vagy más szavakkal partíciós függvény, illetve  $p_{\mu}$  a vizsgált  $\mu$  mikroállapot előfordulási valószínűsége, azaz ekkora valószínűséggel tartózkodik a vizsgált rendszer a  $\mu$  mikroállapotban/a rendszeren méréseket végezve ekkora relatív gyakorisággal tapasztalnánk a rendszert a  $\mu$  mikroállapotban!

- Kiszámítása:

- Kvantumos eset (egyszerű): Ismerjük a rendszer  $E_{\mu}$  energiáit, csak ki kell számolni expliciten az állapotösszeget,  $Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}$ .
- Klasszikus eset: energia értékek folytonosan helyezkednek el:

$$Z(\beta) = \frac{1}{\text{kombinatorikai faktor}} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^{f_i} p_i d^{f_i} q_i}{h^{f_i}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{p_i\}, \{q_i\})}, \quad (4)$$

$$p(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)}. \quad (5)$$

- Szabadenergia:  $F(T, V, N) = -k_B T \ln(Z(\beta))$
- Ismétlés, Gauss-integrál:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (6)$$

## 2. Klasszikus ideális gáz kanonikus sokaságban, $N$ részecske 3 dimenzióban

Határozzuk meg  $V$  térfogatban elhelyezkedő  $N$  darab megkülönböztethetetlen részecskéből álló klasszikus ideális gáz

- $Z(T, V, N)$  állapotösszegét!
- Számoljuk ki pár reális esetben a termikus de-Broglie hullámhosszt:
  - $O_2$  molekula:  $T = 1K$ ,  $273K$   $r_s = 0.152nm$
  - Hidrogén atom:  $T = 100K$ ,  $r_s = 0.12nm$
  - elektron:  $T = 1K$ ,  $r_s = 0.0000028nm$
- Határozzuk meg az  $F(T, V, N)$  szabadenergiát,
- $S(T, V, N)$  entrópiát,
- $\langle E \rangle$  átlagos energiát,
- $C_V$  hőkapacitát

kanonikus sokaságban!

- Állapotösszeg kiszámítása:

Hamilton-függvény:  $\mathcal{H}(\{p_i\}, \{q_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$

$$\begin{aligned} Z_N(\beta) &= \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N d^3 \underline{p}_i d^3 \underline{q}_i e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = \prod_{i=1}^{3N} \left( \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq_i dp_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right) = \dots \\ \dots &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \int_{-\infty}^{\infty} dq \right)^{3N} \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \left( V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right)^N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{1}{N!} (V \lambda_T^{-3})^N. \end{aligned} \quad (7)$$

Ahol  $Z_1(\beta)$  az egyrészecskés állapot összeg:

$$Z_1(\beta) = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \underline{p} d^3 \underline{q} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = V \lambda_T^{-3}, \quad (8)$$

ahol  $\lambda_T \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  a termikus De-Broglie hullámhossz. Ennek az eredménynek a szemléletes jelentése, hogy annyí állapotunk van közelítőleg, ahány részecske elfér  $V$  térfogaton, ha kiterjedésük közelítőleg egy  $\lambda_T$  sugarú gömbnek felel meg.

- A sugarakat a "rendszerek" tipikus kiterjedésénél vesszük figyelembe:

$$\begin{aligned} V &= 0.0147nm^3 \\ V &= 0.00724nm^3 \\ V &= 9.2 \times 10^{-17}nm^3 \end{aligned} \quad (9)$$

Majd a de-Broglie hullámhosszok az adott hőmérsékleteken:

- Oxigén,  $T = 1K$ ,  $\lambda_T = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{\sqrt{16 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 6.28 \times 1.38 \times 10^{-23}}} \approx 4.35 \times 10^{-10} \text{ m}$
- Oxigén,  $T = 273K$ ,  $\lambda_T = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{\sqrt{16 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 6.28 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 2.73 \times 10^2}} \approx 2.63 \times 10^{-11} \text{ m}$
- Hidrogén,  $T = 100K$ ,  $\lambda_T = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{\sqrt{1.67 \times 10^{-27} \times 6.28 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 10^2}} \approx 1.74 \times 10^{-10} \text{ m}$
- Elektron,  $T = 1K$ ,  $\lambda_T = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{\sqrt{9.1 \times 10^{-31} \times 6.28 \times 1.38 \times 10^{-23}}} \approx 7.45 \times 10^{-8} \text{ m}$

- Szabadenergia:

A tanult definíció alapján, illetve alkalmazva a Stirling-formula logaritmikus alakját:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln(Z_N) = -k_B T \ln(Z_1^N) + k_B T \ln(N!) \approx \dots \\ &= -N k_B T \ln(Z_1) + N k_B T \ln(N/e) = -N k_B T \ln \left( \frac{V e \lambda_T^{-3}}{N} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

ahol a logaritmus argumentumában nem más szerepel, mint  $(V/N)^{1/3} \lambda_T^{-1}$ , azaz az részecskék közötti átlagos távolság és a de-Broglie hullámhossz hányadosa.

(d) Entrópia kanonikus sokaságban:

Az energia Legendre-transzformációja alapján  $F = E - TS$  és az első főtétel kanonikus alakjából:

$$\begin{aligned} dF &= dE - dTS - TdS = pdV + \mu dN - dTS, \\ \rightarrow S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \end{aligned} \quad (11)$$

Ahonnán esetünkben

$$S = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{Ve\lambda_T^{-3}}{N} \right) + \frac{3}{2} \right] = Nk_B \ln \left( \frac{Ve^{5/2}\lambda_T^{-3}}{N} \right) \quad (12)$$

Most nézzük meg a mikrokanonikus entrópia kifejezését, a második előadásról, ahol behelyettesítjük az energia helyére az  $E = \frac{3}{2}k_B T$  kifejezést:

$$S = \frac{3}{2}N \ln \left( \left( \frac{V}{N} \right)^{2/3} \frac{2}{3} \frac{2\pi m E}{h^2} \frac{E}{N} \right) + \frac{5}{2}N \equiv Nk_B \ln \left( \frac{Ve^{5/2}\lambda_T^{-3}}{N} \right) \quad (13)$$

ami valóban visszaadja a várt eredményt.

(e) Átlagos energia:

Mivel a vizsgált rendszer nem kölcsönható gázcseppkékből áll,  $N$  darab részecske esetén az átlagos energia egyszerűen csak  $\langle E_N \rangle = N \langle E_1 \rangle$ .

Másik út, ahogyan előadáson vettük:

$$\begin{aligned} \langle E_N \rangle &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_N) = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(Z_1^N) + \ln(N!)) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) \dots \\ \dots &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta^{-3/2}) = \frac{3}{2}Nk_B T \equiv N \langle E_1 \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Számítsuk ki most a “hagyományos módszer” segítségével is:

$$\langle E_N \rangle = N! \frac{1}{N!} \int \frac{d\mathbf{x}_1 d\mathbf{p}_1}{h^3 Z_1} \dots \frac{d\mathbf{x}_N d\mathbf{p}_N}{h^3 Z_1} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (15)$$

ahol az  $1/N!$  kombinatorikai faktorialis ismét a részecskék megkülönböztetlenségét vettük figyelembe, ami épp kiejti a  $Z_N$ -ből jövő faktoriális! Itt az integrandusban szereplő szummában az  $i$ . tag esetén minden  $j \neq i$  változó szerinti integrál értéke 1 a normálás miatt, mg az  $i$ . tag két  $\int d\mathbf{x} \mathbf{p}^2 e^{-a\mathbf{p}^2} = \frac{3\pi^{3/2}}{2a^{5/2}}$  típusú Gauss integrál összege lesz, azaz

$$\langle E_N \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{i=1}^N V \frac{3\pi^{3/2}(2mk_B T)^{5/2}}{4mh^3} = N \frac{h^3}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \frac{3\pi^{3/2}(2k_B T m)^{5/2}}{4mh^3} = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (16)$$

(f) Hőkapacitás:

A jól megszokott módon ismét a Dulong-Petit elv-nek megfelelően konstans értéket kapunk:

$$C_V = \frac{\partial \langle E_N \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_B. \quad (17)$$

### 3. Határozzuk meg klasszikus harmonikus oszcillátorra $T$ hőmérsékleten

- (a) a  $Z(T)$  kanonikus állapotösszeget,
- (b) a  $\rho(x, p)$  kanonikus eloszlást,
- (c) Határozzuk meg a  $\rho(x)$  hely szerinti marginális eloszlást!
- (d) Ebből határozzuk meg az  $\langle x^2 \rangle$  és
- (e) az  $\langle x^4 \rangle$  várhatóértékeket
- (a) Állapotösszeg:

$$Z(T) = \frac{1}{h} \int dx dp e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mk_B T} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}. \quad (18)$$

Az ideális gázhoz hasonlóan itt is élhetünk egy szemléletes értelmezésmóddal, “annyi állapotunk van, ahányosr befér egy  $\hbar\omega$  energiakvantum a tipikus  $k_B T$  termikus energia ablakba”

(b) Az eloszlás innen:

$$\rho(x, p) = \frac{\hbar\omega e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)}}{k_B T} \quad (19)$$

(c) A margniális eloszláshoz csak ki kell integrálnunk az impulzus változót:

$$\rho(x) \sim \frac{1}{h} \int dp e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)} \sim e^{-\beta\frac{1}{2}m\omega^2 x^2}, \quad (20)$$

ahol az együttható igazából nem is számít, mivel végsősoron a fenti  $x$  függő függvény normálási faktorával kell megegyezzen,  $\rho(x) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi m k_B T}} e^{-\beta\frac{1}{2}m\omega^2 x^2}$

(d) A hely második momentuma:

Egyszerűen megadható a marginális sűrűségből, amihez felhasználjuk, hogy  $\int dx x^2 e^{ax^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \int dx x^2 e^{-\beta\frac{1}{2}m\omega^2 x^2} = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{2k_B T}{m\omega^2} \right)^{3/2} = \frac{k_B T}{m\omega^2}. \quad (21)$$

Nem melleleg az ekvipartíció tétellel együtt ez az eredmény megfelel ismét a viriáltétel "hely részének",  $\langle \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$

(e) Most a negyedik momentum, amihez felhasználjuk, hogy  $\int dx x^4 e^{ax^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^{5/2}}$ :

$$\langle x^4 \rangle = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \int dx x^4 e^{-\beta\frac{1}{2}m\omega^2 x^2} = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{2k_B T}{m\omega^2} \right)^{5/2} = 3 \left( \frac{k_B T}{m\omega^2} \right)^2 \quad (22)$$

4. Tekintsük két részecske dinamikáját  $T$  hőmérsékleten kanonikus sokaságban, melyek  $D$  állandójú rugóval két falhoz vannak rögzítve és egymással is ugyanekkora erejű rugóval vannak összekapcsolva.

(a) Írjuk fel a rendszer Hamilton-függvényét a két részecske relatív és tömegközépponti koordinátájának,  $x$  és  $X$ , függvényében és az ezelhez asszociált,  $p$  és  $P$  kanonikus impulzusok függvényében

(b) Határozzuk meg a  $Z(T)$  állapotösszeget,

(c) Határozzuk meg a  $\rho(x, X, p, P)$  kanonikus eloszlást!

(d) Ebből adjuk meg az energia várhatóértékét!

(e) Határozzuk meg a koordináta szerinti marginális eloszlást,  $\rho(x, X)$ .

(f) Ebből adjuk meg az  $\langle x^2 \rangle$  és  $\langle x^4 \rangle$  várhatóértékeket!

(a) A Lagrange és Hamilton függvény a két részecske koordinátájával:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Dx_1^2 + \frac{1}{2}Dx_2^2 + \frac{1}{2}D(x_1 - x_2)^2 \\ L &= \frac{\dot{x}_1^2}{2m} + \frac{\dot{x}_2^2}{2m} - \frac{1}{2}Dx_1^2 - \frac{1}{2}Dx_2^2 - \frac{1}{2}D(x_1 - x_2)^2 \end{aligned} \quad (23)$$

Most bevezetve az  $x = x_1 - x_2$  és  $X = \frac{x_1 + x_2}{2}$  relatív és tömegközépponti koordinátákat a Lagrange függvény (felhasználva, hogy  $x_1 = X + x/2$ ,  $x_2 = X - x/2$ )

$$L = \frac{\dot{x}^2}{4m} + \frac{\dot{X}^2}{m} - \frac{3}{4}Dx^2 - DX^2 \quad (24)$$

innen a kanonikus impulzusok:  $P = \frac{\partial L}{\partial \dot{X}} = 2\frac{\dot{X}}{m}$ ,  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\dot{x}}{2m}$ . Innen az új Hamilton függvény:

$$H = \frac{p^2}{4m} + \frac{P^2}{m} + \frac{3}{4}Dx^2 + DX^2 \quad (25)$$

Azaz az eredmény két független rugóra függesztett részecskének felel meg  $2m\frac{5}{2}$  és  $m/2$ ,  $2D$  tömegekkel és rugóállandókkal.

(b) Innen az állapotösszeg egyszerűen a Gauss integrálás eredményeinek a szorzata:

$$Z = \frac{1}{h^2} \int dx dX dp dP e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{P^2}{m} + \frac{3}{4}Dx^2 + DX^2)} = \frac{\sqrt{32m}(\pi k_B T)^2}{\sqrt{3}Dh^2} \quad (26)$$

(c) Innen az energiavárhatóérték:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = 2\partial_\beta \log \beta = 2k_B T. \quad (27)$$

(d) A hely marginális eloszlásához ismét kiintegráljuk az impulzus szabadsái fokokat, majd az együttható a normálási feltételből adjuk meg:

$$\rho(x, X) \sim \int dp dP e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{P^2}{m} + \frac{3}{4}Dx^2 + DX^2)} \sim e^{-\beta(\frac{3}{4}Dx^2 + DX^2)} \quad (28)$$

Az együttható pedig a két,  $x, X$  szerinti Gauss itegrál eredménye,  $\rho(x, X) = \frac{\sqrt{3}D}{2\pi k_B T} e^{-\beta(\frac{3}{4}Dx^2 + DX^2)}$

(e) Ezzel a két kumuláns ismét felhasználva a fentebbi két Gauss integrál azonosságot,  $\int dx x^2 e^{ax^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}$ ,  $\int dx x^4 e^{ax^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^{5/2}}$ :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\sqrt{3}D}{2\pi k_B T} \int dx x^2 e^{-\beta(\frac{3}{4}Dx^2 + DX^2)} = \frac{\sqrt{3}D}{2\pi k_B T} \sqrt{\pi k_B T D} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{4k_B T}{3D} \right)^{3/2} = \frac{k_B T}{3D} \quad (29)$$

Most a negyedik momentum:

$$\langle x^4 \rangle = \frac{\sqrt{3}D}{2\pi k_B T} \int dx x^4 e^{-\beta(\frac{3}{4}Dx^2 + DX^2)} = \frac{\sqrt{3}D}{2\pi k_B T} \sqrt{\pi k_B T D} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{4k_B T}{3D} \right)^{5/2} = \frac{2}{3} \left( \frac{k_B T}{D} \right)^2. \quad (30)$$