

7. statisztikus fizika gyakorlat

1. Nagykanonikus sokaság

Ismétlés: Eddig kanonikus sokaságokat vizsgáltunk:

- A vizsgált rendszer a környezetével/a hőfűrdővel van termikus kapcsolatban, mellyel energiát cserélhet, de a részecskeszám állandó a két rendszerben.
- Energia fluktuálhat.
- Részecskeszám rögzített.
- Statisztikus leírás:

$$p_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z(\beta)}, \quad (1)$$

$$Z(\beta) = \sum_{\mu} e^{-\beta E_\mu}. \quad (2)$$

Most: Nagykanonikus sokaság:

- A vizsgált rendszer most már energiát *és részecskét is* cserélhet az őt körülvevő hőfűrdővel.
- Energia fluktuálhat, a hőmérséklet kontrollálja, hogy mekkora mértékű ez a fluktuáció.
- *Részecskeszám fluktuálhat, a kémiai potenciál kontrollálja, hogy mekkora ez a fluktuáció.*
- Statisztikus leírás:

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}}{\mathcal{Z}(\beta, \mu)}, \quad (3)$$

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}, \quad (4)$$

ahol μ most a kémiai potenciál, mely kontrollálja, hogy mennyivel változik meg az adott konfiguráció energiája N_ν részecskeszám mellett. Annak érdekében, hogy ne essen egybe a kémiai potenciál jelölése a mikroállapotok futóindexével, ez utóbbira most a ν összegző indexet vezettük be. Továbbá az összegzésben ν minden mikroállapoton megy végig, más szavakkal minden részecskeszám mellett, $N_\nu = 1, 2, \dots, \infty$, minden E_ν energiához tartozó állapotra összegzünk. Ezért sokszor kényelmesebb ezt a két összegzést különválasztani és előbb fixálni a részecskeszámot és az adott részecskeszám mellett összegezni az összes energiaállapotra, ezt követően pedig összegeznünk az összes lehetséges részecskeszámra:

$$P_{\nu, N} = \frac{e^{-\beta(E_\nu(N) - \mu N)}}{\mathcal{Z}(\beta, \mu)}, \quad (5)$$

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(\beta), \quad (6)$$

ahol $E_\nu(N)$ most a ν -edik N részecskés állapot energiája, illetve látható módon csak különböző, N részecskeszámú kanonikus állapotösszeget adunk össze, súlyozva $e^{\beta \mu N}$ faktorokkal vagy más szavakkal konstans $-\mu N$ energia eltolással vesszük az egyes kanonikus állapotösszegeket. *Klasszikus, nem-kölcsönható, megkülönböztethetetlen* részecskék esetén $Z_N(\beta) = \frac{Z_1^N(\beta)}{N!}$, vagyis a következő egyszerű összefüggés adódik a nagykanonikus állapotösszegre:

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{Z_1^N(\beta)}{N!} = \exp \{ e^{\beta \mu} Z_1(\beta) \}. \quad (7)$$

Míg kvantummechanikai rendszerek esetén, ahogyan láthattuk több példa által is szemléltetve, $Z_N(\beta) = Z_1^N(\beta)$, ahonnan a nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \frac{1}{1 - e^{\beta\mu} Z_1(\beta)}. \quad (8)$$

Nagykanonikus potenciál (termodinamika ismétlés):

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln(\mathcal{Z}(\beta, \mu)), \quad (9)$$

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = -pV, \quad (10)$$

$$d\Phi(T, V, \mu) = -SdT - pdV - N d\mu, \quad (11)$$

$$S = - \left(\frac{d\Phi}{dT} \right)_{(V, \mu)}, \quad (12)$$

$$p = - \left(\frac{d\Phi}{dV} \right)_{(S, \mu)}, \quad (13)$$

$$N = - \left(\frac{d\Phi}{d\mu} \right)_{(S, V)}. \quad (14)$$

$$(15)$$

2. Ideális Gáz

A klasszikus ideális gáz egyrészecskés kanonikus állapotösszege $Z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3}$, ahol $\lambda_T \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$ a gáz termikus de Broglie-hullámhossza.

- (a) Határozzuk meg a Z_N N -részecskés kanonikus állapotösszeget T hőmérsékleten!
- (b) Határozzuk meg a \mathcal{Z} nagykanonikus állapotösszeget T hőmérsékleten μ kémiai potenciál mellett!
- (c) Határozzuk meg a $\Phi(T, V, \mu)$ nagykanonikus potenciált!
- (d) Határozzuk meg a $\langle N \rangle$ átlagos részecskeszámot és a részecskék számának $\langle \delta N^2 \rangle$ varianciáját!
- (e) Mekkora a részecskeszám $\frac{\sqrt{\langle \delta N^2 \rangle}}{\langle N \rangle}$ relatív szórása?
- (a) Mivel megkülönböztöthetetlen részecskékről van szó:

$$Z_N = Z_1^N / N! = \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N / N! \quad (16)$$

- (b) Ebből a korábban definiált módon a nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N} Z_1^N}{N!} = \exp [e^{\beta\mu} Z_1] = \exp \left[e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} \right] \quad (17)$$

- (c) A potenciál pedig definíció szerint:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln(\mathcal{Z}) = -k_B T e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (18)$$

- (d) Az átlagos részecskeszám

$$\langle N \rangle = -\partial_{\mu} \Phi(T, V, \mu) = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad (19)$$

illetve a szórásnégyzet

$$\langle \delta N^2 \rangle = -k_B T \partial_{\mu}^2 \Phi(T, V, \mu) = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3}. \quad (20)$$

Innen rögtön látszik, hogy $\langle \delta N^2 \rangle \sim \langle N \rangle$, ahonnan a relatív hiba:

$$\frac{\sqrt{\langle \delta N^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \rightarrow 0 \quad (21)$$

3. **Óriás abszorbens molekula és ideális gáz kölcsönhatása p nyomás és T hőmérséklet mellett.** 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 $-2v$.

- (a) Határozzuk meg a \mathcal{Z} nagykanonikus állapotösszeget!
- (b) Határozzuk meg a Φ nagykanonikus potenciált!
- (c) Határozzuk meg az abszorbeált gázcseccskék átlagos számát a hőmérséklet és a nyomás függvényében, $\langle N_{\text{absz}} \rangle$!
- (d) Vizsgáljuk meg a $p \rightarrow 0$ és a $p \rightarrow \infty$ határeseteket!

(a) Nagykanonikus állapotösszeg:

Az óriás molekulán tehát $N = 0, 1, 2$ gáztom megkötése lehetséges, ekkor definíció alapján az állapotösszeg:

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = 1 + 2e^{-\beta(-u-\mu)} + e^{-\beta(-2v-2\mu)}, \quad (22)$$

ahol figyelembe vettük, hogy egy atom megkötése két lehetséges állapotban valósítható meg, amikor az egyik, illetve a másik pozícióban tartózkodik.

(b) Nagykanonikus potenciál definíció alapján:

$$\Phi(T, \mu) = -k_B T \ln(\mathcal{Z}(\beta, \mu)) = -k_B T \ln\left(1 + 2e^{\beta(u+\mu)} + e^{\beta(2v+2\mu)}\right). \quad (23)$$

(c) Abszorbeált részecskék átlagos száma:

A tanultak alapján:

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln\left(1 + 2e^{\beta(u+\mu)} + e^{\beta(2v+2\mu)}\right) = 2 \frac{e^{\beta(u+\mu)} + e^{2\beta(v+\mu)}}{1 + 2e^{\beta(u+\mu)} + e^{2\beta(v+\mu)}}. \quad (24)$$

Látható, hogy a releváns paraméter $e^{\beta\mu}$ formában jelenik meg, mely alapján ki tudjuk fejezni a részecskeszám és a külső nyomás kapcsolatát. Célunk tehát ennek a függvénynek a kifejezése a rendszer nyomásának függvényében. Ehhez tekintjük az óriás molekulával termikus egyensúlyban lévő környezetet, mely ideális gáztomokból áll és amely rendszer nyomása meg kell, hogy egyezzen, a termikus egyensúly miatt, az abszorbens molekulán mérhető nyomással. Ekkor ki tudjuk fejezni a környezetet, mint ideális gáztomokból álló nagykanonikus rendszer, nagykanonikus potenciáljából a nyomás és a releváns paraméter $e^{\beta\mu}$ kapcsolatát! Mint az előző feladatból tudjuk

$$\Phi_{\text{id}}(T, \mu) = -k_B T e^{\beta\mu} Z_{1,\text{id}}(\beta, \mu), \quad (25)$$

ahol most

$$Z_{1,\text{id}}(\beta, \mu) = \frac{1}{h^3} \int d^3p d^3x e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \equiv \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (26)$$

az ideális gáz egyrészecskés kanonikus állapotösszege. Vagyis látható, hogy a következőképpen fejezhető ki a kérdéses $e^{\beta\mu}$ érték, tudván hogy $\Phi_{\text{id}} = -pV$:

$$\Phi_{\text{id}} = -k_B T V e^{\beta\mu} \lambda_T^{-3} = -pV \Rightarrow e^{\beta\mu} = \beta p \lambda_T^3. \quad (27)$$

Most behelyettesítve ezt az (24)-as egyenletbe:

$$\langle N \rangle = 2 \frac{e^{\beta u} \beta p \lambda_T^3 + e^{2\beta v} \beta^2 p^2 \lambda_T^6}{1 + 2e^{\beta u} \beta p \lambda_T^3 + e^{2\beta v} \beta^2 p^2 \lambda_T^6}. \quad (28)$$

Látható, hogy ez egy egyszerű racionális törtfüggvény, melynek egyszerűen vizsgálható a kis és nagy nyomású határesetek.

Először megvizsgálva a $p \rightarrow 0$ határesetet, bevezetve az egyszerűség kedvéért az a, b változókat p és p^2 együtthatóira:

$$2 \frac{ap + bp^2}{1 + 2ap + bp^2} = 2ap + o(p^2) \rightarrow \langle N \rangle \approx 2e^{\beta u} \beta \lambda_T^3 p, \quad (29)$$

ahol minden elsőnél magasabb rendű tagot (p^2, p^3, \dots) elhagyunk és így csak a számláló legelső tagját kellett kiírunk. Ezt követően a magas nyomású határesetet vizsgáljuk meg, ekkor az alábbi határértéket kell megvizsgálni, bevezetve az egyszerűség kedvéért az a, b változókat p és p^2 együtthatóira:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{2ap + 2bp^2}{1 + 2ap + bp^2} = 2. \quad (30)$$

vagyis így az átlagos részecskeszám ebben az esetben éppen $\langle N \rangle = 2$, ami nem mást jelent mint, hogy a nagy nyomás hatására mindig 2 atom fog megtapadni a molekulán!

4. **Abszorbens felületen megkötődő CO molekulák, két lehetséges polarizációjú állapottal.**

Tekintsünk egy valamilyen adszorbens felületre lerakódó szén-monoxid molekulákból álló rendszert! A rács-gáz-modellben N lehetséges pozícióra kötődhetnek CO molekulák, és a molekulák polarizációja két elmentéses irányban állhat. Mindkét állapotban ε energianyereséssel jár egy molekula megkötése. Vizsgáljuk T hőmérsékleten és μ kémiai potenciál mellett a rendszert!

- Mekkora a \mathcal{Z} nagykanonikus állapotösszeg?
- Határozzuk meg a Φ nagykanonikus potenciált!
- Mekkora az $\langle n \rangle$ átlagos részecskeszám? Mekkora kémiai potenciál esetén lesz alapállapotban mind az N rácshely betöltve?
- Határozzuk meg az \mathcal{S} entrópiát!
- Feltéve, hogy az egyensúlyi állapotban $\langle n \rangle = N$, mekkora az entrópia a $T \rightarrow 0$ limeszben? Értelmezük az eredményt!

(a) Nagykanonikus állapotösszeg:

A vizsgált rendszerben összesen N rácshelyen kötődhetnek meg a CO molekulák, egyenként két különböző polarizációjú állapotban, de a kötődés mindenhol ε energianyereséssel jár. Tehát adott $n \leq N$ részecske esetén a kanonikus állapotösszeg $Z_n(\beta) = \binom{N}{n} 2^n e^{n\beta\varepsilon}$, hiszen n részecskét $\binom{N}{n}$ -féleképpen tudunk lehelyezni N pozícióra, illetve egyenként 2 lehetséges polarizációval rendelkezhetnek, amit a 2^n faktoriall veszünk figyelembe, az összes energia ekkor természetesen egyszerűen $-n\varepsilon$. Ezek alapján a nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{n=0}^N e^{\beta\mu n} Z_n(\beta) = \sum_{n=0}^N \left(2e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \right)^n \binom{N}{n} = \left(1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)} \right)^N, \quad (31)$$

ahol az utolsó lépésben a binomiális tételt alkalmaztuk!

• Nagykanonikus potenciál:

Definíció alapján:

$$\Phi(T, \mu) = -k_B T \ln(\mathcal{Z}(\beta, \mu)) = -Nk_B T \ln\left(1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}\right). \quad (32)$$

(c) Átlagos részecskeszám:

Definíció alapján:

$$\langle n \rangle = Nk_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln\left(1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}\right) = N \frac{2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}}{1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}} = N \frac{2}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} + 2}. \quad (33)$$

Láthatóan a kifejezés a $\mu \rightarrow \infty$ határesetben $\langle n \rangle = N$, hiszen $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2}{e^{-x} + 2} = 1$, illetve ez emgfelel azon várakozásunknak, hogy végtelenül nagy kémiai potenciál esetén a legvalószínűbb állapot valósul meg exponenciálisan erős valószínűséggel, ami a legkisebb energiájú, azaz a legnagyobb részecskeszámú állapotnak felel meg. Érdemes továbbá megvizsgálni a $T \rightarrow 0$ határesetet. Abban az esetben, ha $\mu > -\varepsilon$, a részecskék várható száma $\langle n \rangle = N$, míg a $\mu = -\varepsilon$ értéknél $\langle n \rangle = \frac{2N}{3}$, illetve a $\mu < -\varepsilon$ esetben zérus a részecskék átlagos száma, $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2}{e^x + 2} = 0$. Mindez azt jelenti, hogy $\mu > -\varepsilon$ kémiai potenciál mellett minden részecske kötve van, mivel ez valószínűsíti meg a legalacsonyabb energiájú állapotot és a $T \rightarrow 0$ érték mellett a termikus rendezetlenség semmilyen mértékben sem tudja "kiszórni" a részecskéket a legkisebb energiájú állapotból, míg a $\mu > -\varepsilon$ ellenkező esetben az a legalacsonyabb energiájú állapot, amikor egyetlen részecske sincs megkötve.

(d) Entrópia:

Definíció alapján a nagykanonikus potenciálból származtatva, vagyis véve a potenciál hőmérséklet szerinti deriváltját a következőt kapjuk:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left(T \ln\left(1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}\right) \right) = Nk_B \left[\ln\left(1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}\right) - \beta(\varepsilon + \mu) \frac{2}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} + 2} \right]. \quad (34)$$

(e) Entrópia a $T \rightarrow 0$ határesetben $\mu > -\varepsilon$ mellett, vagyis amikor $\langle n \rangle = N$:

egyrészt a második tag esetén $\lim_{\beta \rightarrow \infty} \left(-\beta(\varepsilon + \mu) \frac{2}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} + 2} \right) = -\beta(\varepsilon + \mu)$ határérték adódik, mely esetben egy divergens tag, ami azonban éppen kiesik az első, logaritmus tagból adódó járulékokból,

ugyanis $\ln(1 + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}) \approx \ln(2e^{\beta(\varepsilon+\mu)}) = \ln(2) + \beta(\varepsilon + \mu)$. A két β -val arányos tag éppen kieji egymást, így egyszerűen a $\ln(2)$ eredmény marad, ami összességében az entrópiára következőt adja:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \langle n \rangle k_B \ln(2) = k_B \ln(2^N), \mu > -\varepsilon \quad (35)$$

Ez az eredmény nem más jelent, mint hogy a $T \rightarrow 0$ határesetben az összes CO molekula lekötődött és az egyetlen rendezetlenség abból jöhet, hogy rácspontonként a molekulák két lehetséges polarizációjú állapotban tartózkodhatnak $\sim \ln(2)$. Ez nem egy megszokott eredmény, hiszen nem teljesül a III. főtétel, miszerint a hőmérséklettel együtt az entrópia is eltűnik. Az anomália az állapotok rácspontonként vett 2-szeres degenerációjával magyarázható. Ezért is szokás ezt a mennyiséget reziduális entrópiának nevezni, ami tisztán a degenerációk következménye (Tanulság: a III. főtétel csak nem degenerált alapállapotú rendszerek esetén teljesül!)

Érdemes ezt követően még megvizsgálni, hogy a hőkapacitásra teljesül-e a III. főtétel, vagyis $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$. A hőkapacitás a kanonikus sokaság esetén tanult összefüggéssel számítható ki itt is, azaz $C_V = T \frac{\partial}{\partial T} S \equiv -\beta \frac{\partial}{\partial \beta} S$:

$$\begin{aligned} C_V &= Nk_B \left(-\beta(\varepsilon + \mu) \frac{2}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} + 2} + \beta^2(\varepsilon + \mu)^2 \frac{2}{(e^{-\beta(\varepsilon+\mu)/2} + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)/2})^2} + \beta(\varepsilon + \mu) \frac{2}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} + 2} \right) = \dots \\ &\dots = Nk_B \beta^2 (\varepsilon + \mu)^2 \frac{2}{(e^{-\beta(\varepsilon+\mu)/2} + 2e^{\beta(\varepsilon+\mu)/2})^2}, \end{aligned} \quad (36)$$

mely kifejezés azonban $\lim_{x \rightarrow \infty} x^2 e^{-x} = 0$ határérték szerint tűnik el, ahogyan a hőmérséklettel tartunk a nullába. Vagyis annak ellenére, hogy degenerált az alapállapot, a hőkapacitás eltűnik, ahogyan nullába tartunk a hőmérséklettel. Ennek oka, hogy ugyanúgy, ahogy a nem-degenerált esetben, annak érdekében, hogy az energiát növeljük ki kell lépni az alapállapot energiával rendelkező állapotokból, mely szempontból nincs semmilyen különbség a nem-degenerált esethez képest.