EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

STATISZTIKUS FIZIKA „A” ELŐADÁS

Fizika BSc

Készült Dr. Vattay Gábor előadása alapján

Írta: Boldizsár Bálint és Plaszkó Noel

2019. május 15.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék **1**

1. Bevezető **2**
1.1. Sűrűségfluktuáció . . . 2
1.2. Véletlen elektromágneses tér . . . 4
1.3. Kvantummechanikai áttekintés . . . 6
1.4. Viriáltétel . . . 7
1.5. A klasszikus mechanika Liouville-tétele . . . 10
1.6. Wigner-reprezentáció . . . 11

2. A statisztikus fizika alapjai **15**
2.1. Alapelvek . . . 15
2.2. Mikrokanonikus sokaság . . . 16
2.3. Példák (állapotszám és állapotsűrűség) . . . 18
2.4. A hőmérséklet . . . 22
2.5. Nyomás egyensúlya . . . 27
2.6. Az adiabatikus tétel . . . 29
2.7. Gibbs-paradoxon . . . 35
2.8. Boltzmann-eloszlás . . . 36
2.9. Külső mágneses térbe helyezett rendszer . . . 45
2.10. T-p sokaság . . . 47
2.11. Nagykanonikus sokaság . . . 50
2.12. Termodinamika főtételei . . . 51

3. Kvantumgázok, kvantumstatisztikák **52**
3.1. Fermionok és bozonok . . . 52
3.2. Fononok és fotonok . . . 58
3.3. Adiabatikus állapotváltozások kvantumgázokban . . . 61
3.4. Bose-gáz . . . 63
3.5. Fermi-gáz . . . 66
3.6. Sommerfeld-sorfejtés . . . 68
3.7. Magas hőmérsékletű sorfejtés . . . 72

4. Kölcsönható rendszerek **76**
4.1. Klaszterintegrálok . . . 76
4.2. Van der Waals-állapotegyenlet . . . 80
4.3. Rotációs- és vibrációs módusok . . . 82
4.4. Debye–Hückel-elmélet (1925) . . . 86
4.5. Erősen kölcsönható rendszerek . . . 88
4.5.1. Direkt kölcsönhatás . . . 90
4.5.2. Izotróp Heisenberg-modell . . . 91
4.6. Ising-modell . . . 93
4.6.1. 1D-s ferromágneses Ising-modell . . . 93
4.6.2. 2D-s Ising-modell . . . 95
4.6.3. Átlagtér elmélet . . . 101
4.7. Kritikus exponensek . . . 103
4.8. Fázisátalakulások fenomenologikus elmélete . . . 106

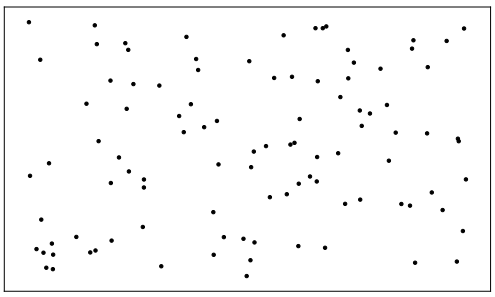
1. Bevezető

Jelen jegyzet a 2019-es tavaszi félévben Dr. Vattay Gábor által tartott Statisztikus fizika „A” előadáson elhangzottak alapján készült. Az óra menete nagyban követi a Kubo-könyvet [1].

A statisztikus fizika nagyon sok részecske leírásával foglalkozik, az ezek által alkotott rendszer makroszkopikus tulajdonságait kívánja meghatározni mikroszkopikus elvekből kiindulva. Az alapgondolat az, hogy egy olyan elmélet segítségével szeretnénk megérteni és leírni nagy szabadsági fokú rendszereket, melyeknél nem az egyes részecskéket vizsgáljuk, hanem a rendszerről általában véve szeretnénk valamit mondani. A számolások során tehát számtalan esetben átlagolásokat használunk, tapasztalatunk pedig az, hogy nagy részecskeszámú rendszereknél ez a leírásmód kifizetődő, hiszen makroszkópikusan ez jól visszaadja a valóságot[1].

1.1. Sűrűségfluktuáció

Tekintsünk egy zárt rendszert, benne részecskékkel (1.1. ábra).



1.1. ábra. Zárt rendszer, benne részecskékkel.

Ebben a számsűrűséget egy $\boldsymbol{r}$ pontban az alábbi összefüggés definiálja:

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) \quad \text{és} \quad n^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \langle n(\boldsymbol{r}) \rangle \,, \tag{1.1}$$

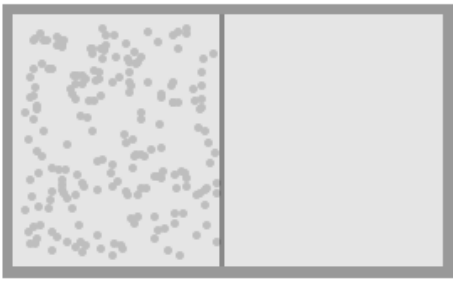
ahol $n^{(1)}(\boldsymbol{r})$ az egyrészecske-sűrűség, a $\langle \, . \, \rangle$ pedig a szokásos kvantummechanikai átlagolást jelöli.

Foglalkozzunk most ideális gázzal, azaz a részecskék pontszerűek, köztük kölcsönhatás nincs. Tekintsünk először egy olyan zárt rendszert, amely két részre van választva, és kezdetben az összes részecske az egyik térrészben van. Fizikai intuíciónknak megfelelően, ha a választófalat kivesszük, kis sűrűségfluktuációktól eltekintve hosszú idő után - az egyensúly beálltával - a két térrészt azonos arányban fogják kitölteni a részecskék (1.2. és 1.3. ábrák).

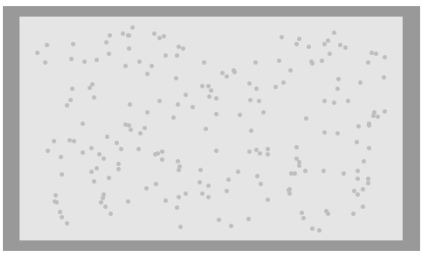
Vizsgáljuk meg most a sűrűségfluktuáció jelenségét! Tekintsünk egy V térfogatú rendszert, valamint annak egy v térfogatú alrendszerét (1.4. ábra). Ekkor annak a valószínűsége, hogy egy részecske a v térfogatú térrészben van $p{=}v/V$, míg ennek komplementer eseménye $q = 1{-}p = (V{-}v)/V$ valószínűségű. A teljes rendszert alkossa N db részecske. Ekkor annak a valószínűsége, hogy N_v részecske van a v térfogatban a binomiális eloszlásnak megfelelően:

$$W(N_v) = \frac{N!}{N_v!\,(N{-}N_v)!} p^{N_v} (1{-}p)^{N-N_v}, \tag{1.2}$$

[1] Kellően nagy rendszer esetén az időátlag és a konfigurációs átlag is a legtöbb esetben (néhány kivételtől eltekintve) megfeleltethetőek egymásnak.

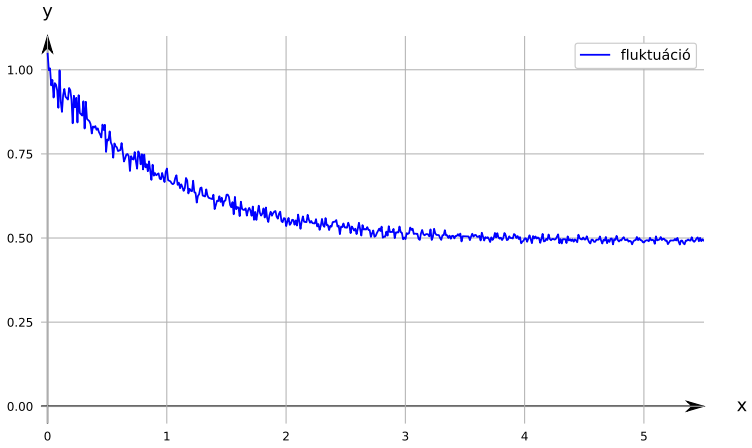


(a) Két egymástól elzárt rendszer.

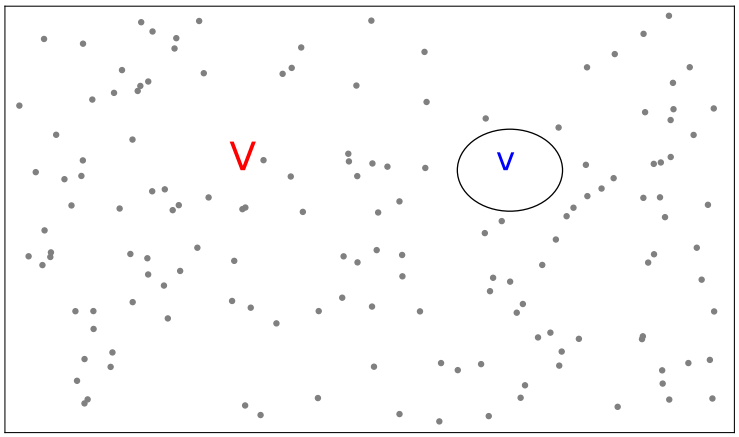


(b) Megszüntetjük a két rendszer egymástól való elszigeletelését.

1.2. ábra. Hőtartály, benne részecskékkel.



1.3. ábra. Egyensúlyi állapot beállta körüli fluktuáció.



1.4. ábra. V térfogatú rendszerben v térfogatú alrendszer.

hiszen a részecskék megkülönböztethetetlenek[2]. A binomiális eloszlás várható értékének és

[2] A jegyzet során a továbbiakban is W jelöli a valószínűséget (vagy néha P).

szórásának megfelelően a v térfogatban található részecskék várható értéke és szórása:

$$\langle N_v \rangle = pN \quad \text{és} \quad \sigma^2 = \left\langle (N_v - \langle N_v \rangle)^2 \right\rangle = Np(1-p), \tag{1.3}$$

ahol σ jelöli a szórást.[3] A binomiális eloszlás az $N \to \infty$ és $p \to 0$ (termodinamikai) határesetben Poisson-eloszlásba megy át, melynél

$$\sigma^2 = \left\langle (N_v - \langle N_v \rangle)^2 \right\rangle = \langle N_v \rangle , \tag{1.4}$$

azaz a szórásnégyzet megegyezik a várható értékkel. Mivel makroszkopikusan nagy rendszerekkel foglalkozunk, ezért ez a határeset igaz nálunk is, tehát a v térfogatban N_v részecske tartózkodásának valószínűsége:

$$W(N_v) = \frac{\langle N_v \rangle^{N_v}}{N_v!} e^{-\langle N_v \rangle}. \tag{1.5}$$

Definiálhatjuk még egy mennyiség relatív szórását is:

$$\frac{\langle (N_v - \langle N_v \rangle)^2 \rangle}{\langle N_v \rangle^2} = \frac{1}{\langle N_v \rangle}. \tag{1.6}$$

Ebből leolvashatjuk, hogy minél több részecske van a rendszerben, annál kisebb lesz az adott v térfogatban található részecskék számának szórása, fluktuációja.

Korábban már bevezettük a részecskék sűrűségére adott $\boldsymbol{r}$ pontban az $n^{(1)}(\boldsymbol{r})$ jelölést. Két részecske korrelációja az alábbi módon definiálható:

$$n^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \left\langle \sum_{j \neq k} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_k) \right\rangle . \tag{1.7}$$

Sok esetben jó közelítés erre, hogy:

$$n^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = n^{(1)}(\boldsymbol{r}) n^{(1)}(\boldsymbol{r}') g(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}), \tag{1.8}$$

ahol $g(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})$ neve páreloszlás függvény. Ha a rendszer homogén és a bulkban[4] vagyunk, akkor az alábbi egyszerűbb alakokra juthatunk:

$$n^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \langle n \rangle = \frac{N}{V} \quad \text{és} \quad n^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \langle n \rangle^2 g(R), \tag{1.9}$$

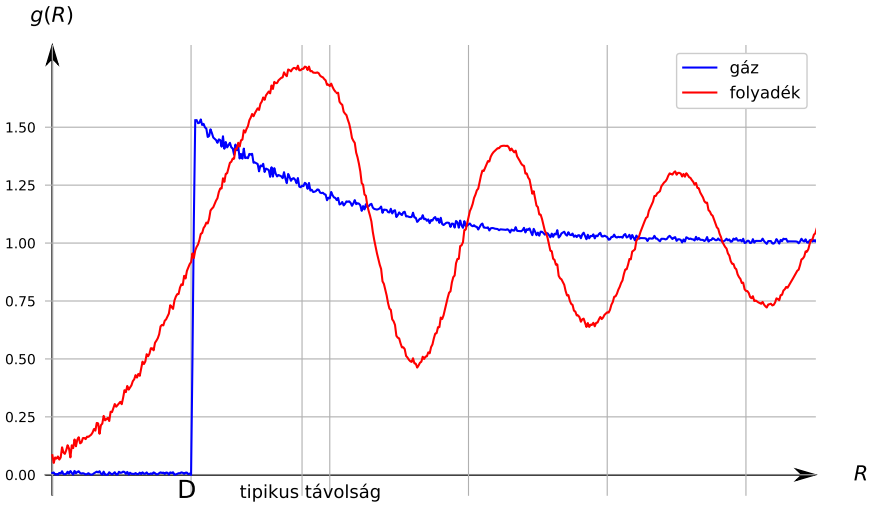
ahol $R = |\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|$, és $g(R)$ neve radiális eloszlásfüggvény. Ekkor a páreloszlás függvény már mérhető, hiszen csak a két részecske távolságától függ (1.5. ábra).

1.2. Véletlen elektromágneses tér

Feltehetjük a kérdést, hogy véletlen elektromágneses térben hogyan fluktuál az intenzitás. Tekintsünk N darab fényforrást. Egy adott pontban a fényerősséget a forrásokból a pontba érkező elektromágneses hullámok eredője határozza meg. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel,

[3] Egy A mennyiség szórásnégyzete $\sigma^2 = \left\langle (A - \langle A \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle A^2 \right\rangle - \langle A \rangle^2$.

[4] Egy véges kiterjedésű rendszer azon része, ahol jó közelítéssel érvényesülnek azok a feltételek, mintha ideális, végtelen kiterjedésű rendszerrel foglalkoznánk. Példának okáért vegyünk egy véges kiterjedésű kristályt. Ennek az a része a bulk, ahol a kristály úgy viselkedik, mintha az egész végtelen kiterjedésű lenne.



1.5. ábra. $g(R)$ radiális eloszlásfüggvény, ahol D jelöli a kemény gömbök átmérőjét.

hogy a fényforrások frekvenciája és intenzitása azonos. Legyen ε az elektromos tér, ekkor a vizsgált pontban az eredő elektromágneses tér:

$$\varepsilon \propto \sum_{k=1}^{N} a e^{i\phi_k}, \tag{1.10}$$

ahol a jelöli az amplitúdót, ϕ_k pedig a k-adik forrás fázisát. Az intenzitás ekkor:

$$\begin{aligned} I \propto |\varepsilon|^2 \propto a^2 \sum_{k=1}^{N} e^{i\phi_k} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\phi_j} = a^2 N + a^2 \sum_{k,j} \left\langle e^{i(\phi_k - \phi_j)} \right\rangle = \\ = a^2 N + 2a^2 \sum_{k>j} \left\langle \cos\left(\phi_k - \phi_j\right) \right\rangle, \end{aligned} \tag{1.11}$$

azaz:

$$\langle I \rangle \approx a^2 N. \tag{1.12}$$

Határozzuk most meg az intenzitás szórásnégyzetét is!

$$\begin{aligned} \left\langle (I - \langle I \rangle)^2 \right\rangle = 4a^4 \left\langle \left[\sum_{k>j} \cos\left(\phi_k - \phi_j\right) \right]^2 \right\rangle = 4a^4 \frac{N(N-1)}{2} \underbrace{\left\langle \cos^2\left(\phi_k - \phi_j\right) \right\rangle}_{1/2} = \\ = a^4 N(N-1) \overset{N \gg 1}{=} a^4 N^2. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Az előző kettőt egybevéve kapjuk a fényintenzitás relatív fluktuációjára, hogy:

$$\frac{\left\langle (I - \langle I \rangle)^2 \right\rangle}{\langle I \rangle^2} \approx 1, \tag{1.14}$$

azaz a fény relatív fluktuációi makroszkopikus skálán sem tűnnek el[5].

[5] Ez azért van, mert a fotonok bozonok, amik szeretnek „tömörülni”.

1.3. Kvantummechanikai áttekintés

Az alábbiakban legtöbbször ψ jelöli a hullámfüggvényt, $\hat{A}$ egy fizikai mennyiség operátorát, A_{nm} pedig annak mátrixelemét. Egy operátor várható értéke a ψ hullámfüggvénnyel megadott állapotban:

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \left\langle \psi \middle| \hat{A} \middle| \psi \right\rangle = \int \mathrm{d}^d x \psi^* \hat{A} \psi \tag{1.15}$$

egy d dimenziós integrál, a ψ^* pedig ψ komplex konjugáltját jelöli. A hullámfüggvényt kifejthetjük φ_n bázis szerint:

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(x). \tag{1.16}$$

Az $\hat{A}$ operátor A_{nm} mátrixelemei alatt a következőt értjük:

$$A_{nm} = \int \varphi_n^* \hat{A} \varphi_m \mathrm{d}x, \tag{1.17}$$

ahol az integrálási mértékben nem jelöltük a dimenziók számát. Egy operátor várható értéke a mátrixelemekkel kifejezve:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{nm} A_{mn} c_n c_m^*. \tag{1.18}$$

Jelölje $\hat{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H}$ a Hamilton-operátort. Ψ időfejlődését az időfüggő Schrödinger-egyenlet írja le:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi(t), \tag{1.19}$$

amelynek segítségével felírhatjuk az (1.16) egyenletben szereplő $c_n(t)$ együtthatók időfejlődését is:

$$i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = \sum_l \mathcal{H}_{nl} c_l(t) \quad \text{és ennek adjungáltja:} \quad -i\hbar \frac{\partial c_n^*}{\partial t} = \sum_l c_l^*(t) \mathcal{H}_{ln}, \tag{1.20}$$

hiszen a $\mathcal{H}$ Hamilton-operátor önadjungált ($\mathcal{H}_{nl}^* = \mathcal{H}_{ln}$). Vizsgáljuk továbbá a $c_n c_m^*$ szorzat időfejlődését is:

$$i\hbar \partial_t (c_n c_m^*) = i\hbar \partial_t(c_n) c_m^* + i\hbar c_n \partial_t(c_m^*) = \sum_l \left(\mathcal{H}_{nl} c_l c_m^* - c_n c_l^* \mathcal{H}_{lm} \right). \tag{1.21}$$

Bevezethetjük a sűrűségmátrixot, melynek mátrixelemei megadhatók a kifejtési együtthatók segítségével:

$$\langle c_n c_m^* \rangle = \varrho_{nm}. \tag{1.22}$$

Most tekintsünk sok rendszert, amelyek azonos struktúrájúak és azonos makroszkopikus feltételek biztosítottak. A sűrűségmátrix segítségével megadhatjuk egy ilyen statisztikus sokaság átlagát:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{nm} A_{mn} \langle c_n c_m^* \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{A} \hat{\varrho}), \tag{1.23}$$

ahol $\hat{\varrho}$ a sűrűségoperátort, $\mathrm{Tr}(\,.\,)$ pedig egy operátor nyomát jelöli. Fontos megjegyezni, hogy az így megadott átlag nem azonos az (1.18) egyenlet szerint definiált kvantummechanikai átlaggal. Most pedig térjünk át folytonos esetre! Az előbbi összefüggések koordinátareprezentációban az alábbi alakban adhatóak meg:

$$A(x,x') = \sum_{mn} \varphi_m(x) A_{mn} \varphi_n^*(x'), \tag{1.24}$$

$$\varrho(x,x') = \sum_{mn} \varphi_m(x)\varrho_{mn}\varphi_n^*(x'), \tag{1.25}$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \iint \mathrm{d}x\mathrm{d}x' A(x',x)\varrho(x',x), \tag{1.26}$$

ahol az utóbbi éppen a $\mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{\varrho})$-t jelöli. Ha jobban megvizsgáljuk a sűrűségmátrixot, láthatjuk, hogy ez pont két hullámfüggvény közti korrelációt fejez ki, azaz:

$$\varrho(x,x') = \langle \psi(x,t)\psi^*(x',t) \rangle \,. \tag{1.27}$$

A sűrűségmátrix időfejlődését leíró egyenlet az (1.21) egyenlet átlagolásával megkapható:

$$i\hbar\partial_t\hat{\varrho} = \mathcal{H}\hat{\varrho} - \hat{\varrho}\mathcal{H} = [\mathcal{H}, \hat{\varrho}] \,, \tag{1.28}$$

ahol $[\,.\,,\,.\,]$ két operátor kommutátorát jelöli.

Belátható továbbá, hogy ha az állapotok koherensek (tiszta állapotok), akkor $\hat{\varrho}^2{=}\hat{\varrho}$ és $\mathrm{Tr}\,(\hat{\varrho}^2) = \mathrm{Tr}\,(\hat{\varrho}) {=}1$, azonban elképzelhető olyan $\hat{\varrho}$ sűrűségoperátor is, hogy a $\mathrm{Tr}\,(\hat{\varrho}) {=}1$ teljesül, továbbá az operátor teljesíti a rá vonatkozó időfejlesztő egyenletet ($i\hbar\partial_t\hat{\varrho} = [\mathcal{H}, \hat{\varrho}]$) minden időpillanatban, azonban $\hat{\varrho}^2{\neq}\hat{\varrho}$. Erre példa, ha energia sajátbázist választunk, azaz:

$$\hat{\varrho} = \mathrm{diag}\,(W_1, W_2, \ldots, W_n) \,, \tag{1.29}$$

ahol $\sum_n W_n{=}1$ teljesül, tehát W_n az egyes sajátállapotokhoz tartozó valószínűség. Ebben az esetben azonban nem létezik olyan Schrödinger-probléma, melynek ez lenne a megoldása; ekkor fennáll a $\sum_n W_n^2 \leq 1$ egyenlőtlenség. Legyen speciálisan $\varrho_{nm} = w_n\delta_{nm}$, ahol w_n annak a valószínűsége, hogy az n-edik sajátállapotban vagyunk. Ha tiszta állapot van:

$$\mathrm{Tr}\,\varrho = \mathrm{Tr}(w_n\delta_{nm}) = \sum_n w_n = 1, \tag{1.30}$$

kevert állapotban azonban:

$$\mathrm{Tr}\,\varrho^2 = \sum_n w_n^2 \leq 1. \tag{1.31}$$

1.4. Viriáltétel

Már a statisztikus fizika alapvető elveinek kidolgozása előtt is tettek kísérletet arra vonatkozólag, hogy sokrészecske-rendszerek esetén a Newton-törvények átlagolásával a rendszer makroszkópikus tulajdonságaira következtessenek (pl. ideális gáz). Ilyen átlagolásokat használva kaphatjuk meg a jól ismert viriáltételt is, akár klasszikus, akár kvantumos úton közelítünk a problémához. Ebben a fejezetben a Schrödinger-egyenletet felhasználva vezetjük le a (kvantum-)viriáltételt.

Jelölje $\langle \hat{A} \rangle$ egy tetszőleges fizikai mennyiség kvantummechanikai várható értékét, és kiindulásként tekintsük a mennyiség idő szerinti deriváltját:

$$\frac{\mathrm{d}\langle \hat{A} \rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \left\langle \frac{\partial\psi}{\partial t} \middle| \hat{A} \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \hat{A} \middle| \frac{\partial\psi}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \middle| \psi \right\rangle. \tag{1.32}$$

Használjuk fel az időfüggő Schrödinger-egyenletet és adjungáltját:

$$i\hbar\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}\,|\psi\rangle \,, \quad \text{és} \quad -i\hbar\frac{\partial\langle\psi|}{\partial t} = \langle\psi|\,\mathcal{H},$$

amelynek segítségével az (1.32) egyenlet tovább alakítható:

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{A}\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\left\langle\psi\middle|\,\mathcal{H}\hat{A}\,\middle|\psi\right\rangle - \frac{i}{\hbar}\left\langle\psi\middle|\,\hat{A}\mathcal{H}\,\middle|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\middle|\,\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\,\middle|\psi\right\rangle = \frac{i}{\hbar}\left\langle[\mathcal{H},\hat{A}]\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle. \tag{1.33}$$

Az (1.33) egyenlet speciális esetéből kaphatjuk majd a viriáltételt, mégpedig akkor, ha az $\hat{A}$ fizikai mennyiségnek a $\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{r}} = \hat{p}_x\hat{x} + \hat{p}_y\hat{y} + \hat{p}_z\hat{z}$ mennyiséget feleltetjük meg, kihasználva, hogy $\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{r}}) = 0$:

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{r}}\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\langle[\mathcal{H},\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{r}}]\rangle \tag{1.34}$$

Az (1.39) egyenlet tovább alakítható a kommutátor kifejtésével. A következőben ezt a kifejtést részletezve csak az x komponensre végezzük el (az y és z komponensek esetében hasonlóan járhatunk el):

$$\begin{aligned}[\mathcal{H},\hat{p}_x\hat{x}] &= \mathcal{H}\hat{p}_x\hat{x} - \hat{p}_x\hat{x}\mathcal{H} = (\mathcal{H}\hat{p}_x - \hat{p}_x\mathcal{H})\hat{x} + \hat{p}_x(\mathcal{H}\hat{x} - \hat{x}\mathcal{H}) = [\mathcal{H},\hat{p}_x]\hat{x} + \hat{p}_x[\mathcal{H},\hat{x}] \\ &= [V,\hat{p}_x]\hat{x} + \hat{p}_x\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},\hat{x}\right].\end{aligned} \tag{1.35}$$

Az utolsó egyenlőség esetén kihasználtuk, hogy a V potenciális energia csak az $\hat{\boldsymbol{r}} = (\hat{x},\hat{y},\hat{z})$ operátortól függ, valamint hogy a Hamilton-operátor az alábbi alakban megadható:

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + V(\hat{x},\hat{y},\hat{z}). \tag{1.36}$$

Használjuk még fel, hogy az impulzus operátora $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$. Először vizsgáljuk a $[V,\hat{p}_x]$ kommutátor hatását:

$$[V,\hat{p}_x]\psi = V\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(V\psi) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial x}\cdot\psi, \tag{1.37}$$

azaz

$$[\mathcal{H},\hat{p}_x] = [V,\hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial x}. \tag{1.38}$$

Valamint a $\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},x\right]$ kommutátor hatása:

$$\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},x\right]\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\psi) + x\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}. \tag{1.39}$$

Elvégezve a deriválásokat:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\psi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = 2\frac{\partial\psi}{\partial x} + x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2},$$

az (1.39) kifejezés tovább alakítható:

$$\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},x\right]\psi = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\frac{i\hbar}{m}\cdot\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x\psi. \tag{1.40}$$

Mindezeket felhasználva a következő egyenlőséget nyerjük:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{r}}\rangle = -\frac{\hbar}{i}\langle\boldsymbol{\nabla}V\cdot\hat{\boldsymbol{r}}\rangle + 2\frac{\hbar}{i}\langle\hat{T}\rangle, \tag{1.41}$$

ahol $\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2}{2m}$ jelöli a kinetikus energia operátorát. A viriáltételt ezek után úgy kapjuk meg, ha az (1.41) egyenletet időben átlagoljuk. Ehhez használjuk fel az alábbi segédállítást: legyen B és C két fizikai mennyiség úgy, hogy $B(t) = \dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}$, ekkor B időátlaga:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t = \frac{1}{\tau}[C(\tau) - C(0)], \tag{1.42}$$

ahol τ a kiátlagolás időtartama. Kihasználva, hogy B és C fizikai mennyiségek (így korlátosak), az előző egyenlet limeszét véve kapjuk, hogy:

$$\lim_{\tau\to\infty}\langle B\rangle = 0. \tag{1.43}$$

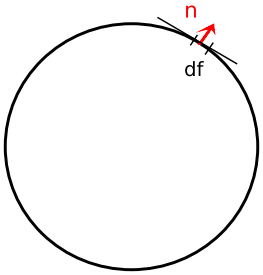
Ez alapján a viriáltétel:

$$0 = -\langle \boldsymbol{\nabla} V \cdot \boldsymbol{r}\rangle + 2\langle T\rangle. \tag{1.44}$$

A kvantummechanika segítségével az előzőekben levezetett viriáltétel a klasszikus határesetben továbbra is igaz marad. Most ennek egy alkalmazását fogjuk nézni. Legyen egy nagyonnagy tartályban elhelyezkedő részecskerendszerünk. Ekkor a részecskék a tartály falára nyomást fejtenek ki azáltal, hogy ütköznek azzal. A tartály falára kifejtett erő:

$$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{\nabla} V = -p\cdot\boldsymbol{n}\mathrm{d}f, \tag{1.45}$$

ahol $\boldsymbol{n}$ a tartály falának normálvektora (1.6. ábra).



1.6. ábra. Tartály $\mathrm{d}f$ felületelemére ható $\boldsymbol{n}$ normálvektorú $\boldsymbol{F}$ erő.

Ahhoz, hogy viriál jellegű mennyiséget kapjunk, integráljuk ennek az erőnek és a helyvektornak a szorzatát a tartály falára, és használjuk fel a Stokes-tételt:

$$-\oint p\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}\mathrm{d}f = -p\oint \boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{f} = -p\int_V \operatorname{div}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}V = -3pV. \tag{1.46}$$

Ezt felhasználva, és figyelembe véve a részecskék közötti kölcsönhatást is, a viriáltételt az alábbi alakban írhatjuk fel:

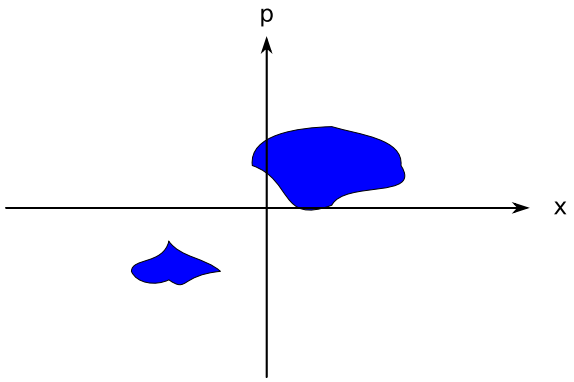
$$0 = 2\langle T\rangle - 3pV - \frac{1}{2}\left\langle \sum_{j\neq k}\boldsymbol{r}_{jk}\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r}_{jk})}{\partial\boldsymbol{r}_{jk}}\right\rangle, \tag{1.47}$$

ahol $\boldsymbol{r}_{jk}$ a j-ediktől a k-adik részecskéhez mutató vektor, $\phi(\boldsymbol{r}_{jk})$ pedig a j-edik és k-adik részecske közötti párkölcsönhatást leíró potenciál. Ideális gáz esetében azt feltételezzük, hogy a részecskék nem hatnak kölcsön, így adódik a következő összefüggés:

$$pV = \frac{2}{3}\langle T\rangle.$$

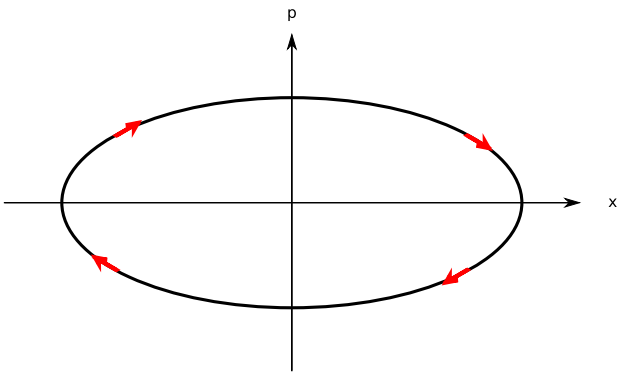
1.5. A klasszikus mechanika Liouville-tétele

A mozgások klasszikus leírásának egy általános módja a Hamilton-féle mozgásegyenletek alkalmazása. Egy s szabadsági fokkal rendelkező rendszer mozgását tárgyalhatjuk olyan térben, amely az s darab általánosított koordinátát $(q_1, q_2, ..., q_s)$, és az azokhoz konjugált impulzusokat $(p_1, p_2, ..., p_s)$ tartalmazza; ezt nevezzük fázistérnek. A rendszer egy mikroszkopikus állapotának a fázistér egy pontja felel meg, a mozgásnak pedig a fázistér egy trajektóriája, és egy adott rendszer esetén a trajektóriák nem metszhetik egymást. Egy sokaságot a fázistérbeli pontok halmazával adhatunk meg, ahol minden pont a sokaság egy rendszeréhez tartozik (1.7. ábra).



1.7. ábra. Fázistérfogatok.

Tekintsük példának a harmonikus oszcillátort, amelynek trajektóriája a fázistérben egy ellipszis (1.8. ábra).



1.8. ábra. Harmonikus oszcillátor fázistérbeli trajektóriája.

Ehhez hasonlóan bonyolult rendszerre a pontok a ($2s$ dimenziós) fázistérben szétszóródnak. Megnézhetjük, hogy az idő múlásával hogyan változik a kezdeti feltételek által meghatározott fázistérbeli pontok halmazának térfogata.

A Liouville-tétel állítása, hogy a sokaságot reprezentáló fázistérbeli térfogat a fázistérben úgy mozog, mint az ideális folyadék, azaz a sokaságot reprezentáló pontok fázistérbeli sűrűsége az időben nem változik. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a fázistérben összenyomhatatlan áramlás folyik. Fontos megjegyezni, hogy a Liouville-tétel csak konzervatív rendszer esetén teljesül. Ez alapján a vizsgált fázistérbeli térfogatra megmaradási tételt írhatunk fel. Legyen ϱ a pontok fázistérbeli eloszlása; ekkor a kontinuitási egyenlet:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \mathrm{div}(\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})\varrho(\boldsymbol{r}, t)) = 0, \tag{1.48}$$

ahol $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{v}\varrho$ az áram.

Hogy néz ki a fázistérre vonatkoztatva a megmaradási tételt leíró egyenlet? Ha s dimenziós mechanikai rendszerünk van, a fázistér $2s$ dimenziós lesz, ebben szeretnénk felírni a kontinuitási egyenletet. A fázistérbeli pontokat az alábbi vektorral adhatjuk meg: $\boldsymbol{r} \equiv (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$. A mozgást leíró Hamilton-egyenletek:

$$\dot{\boldsymbol{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}} \quad \text{és} \quad \dot{\boldsymbol{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{q}}. \tag{1.49}$$

Az $\boldsymbol{r}$ vektorhoz tartozó sebességmező:

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{v} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}}, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{q}} \right). \tag{1.50}$$

Helyettesítsük ezeket az (1.48) egyenletbe:

$$\frac{\partial \varrho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \varrho \right) + \sum_j \frac{\partial}{\partial p_j} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \varrho \right) = 0. \tag{1.51}$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \sum_i \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} - \varrho \sum_j \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_j \partial q_j} - \sum_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial \varrho}{\partial p_j} = 0. \tag{1.52}$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \right\} = 0. \tag{1.53}$$

Ezt felírhatjuk a Poisson-zárójel segítségével is:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\mathcal{H}, \varrho\} = 0, \tag{1.54}$$

azaz

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{p_i}{m} \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} - \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \right\} = 0, \tag{1.55}$$

ha $\mathcal{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + U(\boldsymbol{q})$, $U(\boldsymbol{q})$ pedig a potenciál.

1.6. Wigner-reprezentáció

Mi a kapcsolat a klasszikus mechanika és a kvantummechanika között? Érdemes megvizsgálni ezt a kérdést kicsit közelebbről, ugyanis a statisztikus fizika tárgykörébe tartozó problémák megoldása során sokszor arra is kíváncsiak leszünk, hogy mi történik egy rendszerrel a klasszikus határesetben (azaz amikor $\hbar \to 0$). Egy módja annak, hogy a klasszikus mechanika és a kvantummechanika közötti korrespondanciát megvizsgáljuk a Wigner-reprezentáció használata.

Egy operátor felírható koordináta-reprezentációban a következőképp: $\langle x|\hat{A}|x'\rangle = A(x, x')$, a várható értéke pedig az alábbi alakban adható meg: $\langle A \rangle = \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x' \langle x|A|x'\rangle\langle x'|\varrho|x\rangle$. Az előbbi formulákban sehol sem jelenik meg az impulzus. Arra, hogy ez hogyan csempészhető mégis be, Wigner jött rá (az ötlete az volt, hogy a kvantummechanika esetleg úgy is megfogalmazható, mintha ott is lenne fázistér). Egy operátor Wigner-reprezentációja:

$$A_w(p, q) = \int \exp\left(-\frac{ipr}{\hbar} \right) \langle x|\hat{A}|x'\rangle \mathrm{d}r, \tag{1.56}$$

ahol $q = (x + x')/2$, valamint $r = x - x'$. Az előbb bevezetett definíció valójában csupán egy Fourier-transzformáció. A bevezetett változók segítségével a definíció átalakítható:

$$A_w(p,q) = \int \mathrm{d}r \, \exp\left(-\frac{ipr}{\hbar}\right) \left\langle q + \frac{r}{2}\right| \hat{A} \left|q - \frac{r}{2}\right\rangle . \tag{1.57}$$

Végezzük el ezt a transzformációt a potenciálra, amely csak a koordinátáknak függvénye, az impulzusnak nem:

$$\langle x|U|x'\rangle \to U(x)\delta(x-x') = U\left(q + \frac{r}{2}\right)\delta(r). \tag{1.58}$$

Azaz a potenciálfüggvény Wigner-reprezentációban:

$$U_w(p,q) = U(q). \tag{1.59}$$

Hasonlóan járhatunk el a kinetikus energia esetében is, amely csak az impulzusnak függvénye ($K(p)$):

$$\langle x|K|x'\rangle \to K\Big(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Big)\delta(x-x'). \tag{1.60}$$

A változócserét elvégezve nyerjük a Wigner-reprezentációt:

$$K_w = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}r \exp\left(-\frac{ipr}{\hbar}\right) K\left[\frac{\hbar}{i}\left(\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial r}\right)\right]\delta(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}r \exp\left(-\frac{ipr}{\hbar}\right) K\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) = K(p). \tag{1.61}$$

Továbbá mivel $\mathcal{H} = K(\hat{p}) + U(\hat{x})$, így:

$$\mathcal{H}_w = \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{q}).$$

Most alkalmazzuk a Wigner-transzformációt a sűrűségmátrixra:

$$f(p,q) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}r \exp\left(-\frac{ipr}{\hbar}\right) \langle x| \, \varrho \, |x'\rangle \, , \tag{1.62}$$

az így nyert függvényt hívják Wigner-eloszlásfüggvénynek. Elvégezhetjük az inverz Fourier-transzformációt is:

$$\langle x| \, \varrho \, |x'\rangle = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p \exp\left(\frac{ipr}{\hbar}\right) f(p,q) = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p \exp\left(\frac{ip(x-x')}{\hbar}\right) f\left(p, \frac{x+x'}{2}\right). \tag{1.63}$$

Nézzük meg, mi történik, ha egy $\hat{A}$ mennyiséget akarunk átlagolni a sűrűségmátrixra:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{h}\iiint \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\mathrm{d}p \left\langle x'\right| \hat{A} \left|x\right\rangle \exp\left(\frac{ip(x-x')}{\hbar}\right) f(p,q) = \frac{1}{h}\iint \mathrm{d}p\mathrm{d}q A_w(p,q) f(p,q). \tag{1.64}$$

A bevezetett formalizmusnak köszönhetően olyan, mintha minden a klasszikus mechanikai jelölésmódjában kerülne felírásra. Ez alapján a következő megfeleltetéseket végezhetjük el:

$$\hat{A} \leftrightarrow A_w, \quad \varrho \leftrightarrow f, \quad \mathrm{Tr} \leftrightarrow \frac{1}{h}\iint \mathrm{d}p\mathrm{d}q. \tag{1.65}$$

A sűrűségmátrix időfejlődését leíró egyenlet:

$$i\hbar\partial_t \varrho = [\mathcal{H}, \varrho] \, , \tag{1.66}$$

illetve a Hamilton-operátor:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \tag{1.67}$$

Vizsgáljuk meg, hogy koordináta-reprezentációban hogyan néz ki a sűrűségmátrix időfejlődését leíró (1.66.) egyenlet:

$$i\hbar\partial_t \langle x|\, \varrho(t)\, |x'\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x'^2}\right) + U(x) - U(x')\right] \langle x|\, \varrho(t)\, |x'\rangle\,. \tag{1.68}$$

A változócserét végrehajtva, egy hosszas számolás után (lásd [1] hivatkozás) az alábbi eredményre jutunk:

$$\partial_t f(p,q,t) = \left\{-\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{i\hbar}\left[U\left(q - \frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial p}\right) - U\left(q + \frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial p}\right)\right]\right\} f(p,q,t). \tag{1.69}$$

Ez pedig a Liouville-tétel kvantummechanikai megfelelője Wigner-reprezentációban felírva.

Szorgalmi feladat: Klasszikusan a harmonikus oszcillátor trajektóriája a fázistérben egy ellipszis. A Wigner-függvény is ábrázolható a fázistérben, ($f(q,p,t)$). Kreáljuk meg a Wigner-függvényt harmonikus oszcillátorra! A sűrűségmátrixhoz:

$$\langle x|\, \varrho\, |x'\rangle = \psi_n(x,t)\psi_n^*(x',t). \tag{1.70}$$

Vizsgáljuk az $1 \ll n$ esetet, és ábrázoljuk $|f(q,p,t)|$-t a fázistérben. Az eredmény a klasszikus esethez fog hasonlítani, csak a trajektória kontúrja kissé szétkenődik. Ennek a szélessége nagyjából akkora lesz, mint amit a határozatlansági reláció alapján várhatunk. (A megoldásban a Hermite-polinomok fognak megjelenni.) A klasszikus határesetet kapjuk vissza, ha a $\hbar \to 0$ esetet tekintjük. Ugyancsak a klasszikus határesetet nyerjük, amennyiben az energiát megfelelően nagynak választjuk meg a kvantumos energiákhoz képest. Ez fog segítséget nyújtani nekünk ahhoz is, hogy a kvantumos állapotok összeszámolását visszavezethessük a klasszikus állapotok leszámolására.

Nézzünk most egy példát arra, hogy hogyan lehet összehasonlítani egy kvantumos és egy klasszikus rendszert. A Bohr–Sommerfeld-féle kvantálás egy 1 dimenziós klasszikus rendszer esetén (pl. a harmonikus oszcillátor):

$$J = \oint p\mathrm{d}q = nh, \quad n \in \mathbb{Z}_0^+. \tag{1.71}$$

Itt megjegyezzük, hogy a Bohr–Sommerfeld-féle kvantálás általánosítható:

$$\oint p_i \mathrm{d}q_i = h(n + \nu_i), \tag{1.72}$$

ahol ν_i a Maslov-index. A puha potenciálfalhoz tartozó Maslov-index ν_i=1/4, ha pedig két puha potenciálfal közötti kötött állapotot tekintünk, akkor ν_i=1/4+1/4=1/2 (pl. harmonikus oszcillátor). Kemény potenciálfal esetén (pl. dobozban) a Maslov-index értéke: ν_i=1/2+1/2=1, azaz ekkor a kvantálás:

$$\oint p\mathrm{d}q = h(n+1), \quad n \in \mathbb{Z}_0^+. \tag{1.73}$$

Ezek a körintegrálok nem mást, mint a fázistérfogatot adják eredményül. Nézzünk meg most két példát erre:

1. Harmonikus oszcillátor: Egy harmonikus oszcillátor energiája:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \tag{1.74}$$

mely a fázistérben egy ellipszis (1.9. ábra) két féltengelyének nagysága pedig $\sqrt{2mE}$ illetve $\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$. Az ellipszis területe (πab):

$$\oint p\mathrm{d}q = \pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2E\pi}{\omega}, \tag{1.75}$$

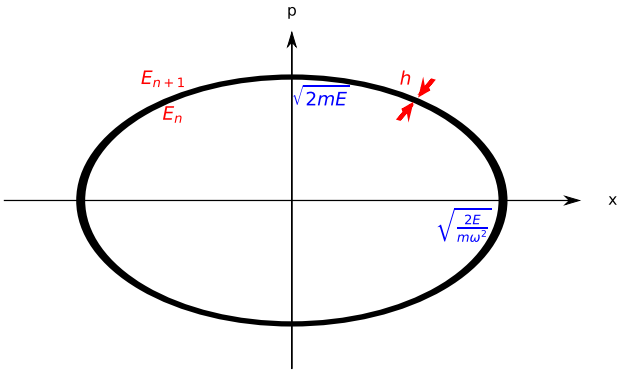
azaz a kvantálásra azt kapjuk (két puha fal esete), hogy:

$$\frac{2E\pi}{\omega} = h\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{1.76}$$

amit az energiaszintekre átrendezve:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{1.77}$$

Most vegyük azt az ellipszist a fázistérben, melynek egyik féltengelye: $\sqrt{2mE_n}$. Két szomszédos energiaszintű ellipszisek közti „ellipszisöv" területe pont egy h nagyságú területet foglal el, ha kivonjuk egymásból a két területet.



1.9. ábra. Harmonikus oszcillátor trajektóriája fázistérben.

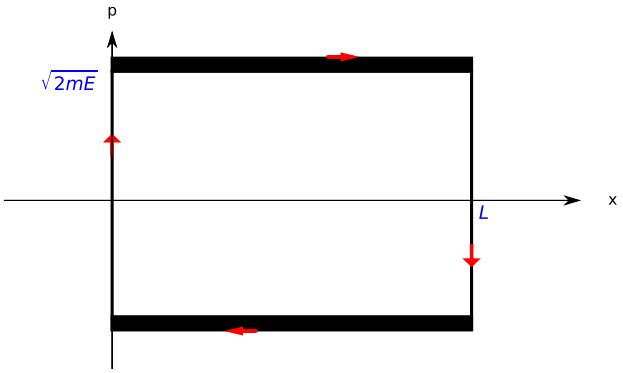
2. Szabad részecske 1 dimenziós dobozban: E energiával repked a részecske, a doboz mérete L, az impulzus pedig $\sqrt{2mE}$. A fázistérbeli terület ekkor (kemény falak; 1.10. ábra):

$$\oint p\mathrm{d}q = 2\sqrt{2mE}L \stackrel{!}{=} h(n+1), \tag{1.78}$$

ahol a kettes abból jön, hogy két különböző irányba megy a részecske, ezért az impulzus negatív is lehet. Ez a kvantálás az energiára a következőhöz vezet:

$$E_n = \frac{1}{2m}\left(\frac{h(n+1)}{2L}\right)^2. \tag{1.79}$$

Ha itt is vesszük az n-edik és (n+1)-edik állapotok által meghatározott fázistérbeli területet, akkor a kettő közötti terület nagysága ugyancsak h.

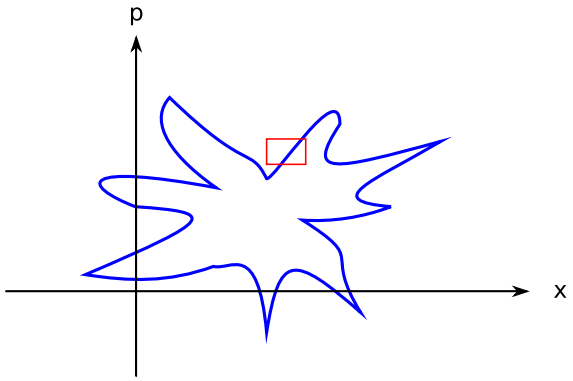


1.10. ábra. Dobozban pattogó részecske fázistérbeli trajektóriája.

2. A statisztikus fizika alapjai

2.1. Alapelvek

Mostantól áttérünk a kvantummechanika nyelvezetére a statisztikus fizika tárgyalásában is. Annak ellenére, hogy számtalanszor klasszikus rendszerekkel fogunk foglalkozni, ennek a használata megtérülőnek bizonyul. A statisztikus mechanika célja úgy írható le, mint annak megértésére irányuló erőfeszítés, hogy egy tipikusan sok részecskéből álló rendszer statisztikusan hogyan fog viselkedni, a rendszer mikroszkópikus tulajdonságaiból hogyan következtethetünk a makroszkopikus (mérhető) mennyiségekre. Néhány részecske esetén egy klasszikus rendszer időfejlődése meghatározható a mozgástörvényeinek megoldásával. Ha kvantummechanikai tárgyalásmódot szeretnénk alkalmazni, akkor a kvantumos rendszer hullámfüggvényének időfejlődését kell meghatároznunk. Sok részecske esetén ez a feladat reménytelenül bonyolulttá válik. A kérdés az, hogy ki tudunk-e találni a mozgásegyenletek megoldása helyett egy másik (egyszerűsítő) módszert. Legyen most tehát egy összetett rendszerünk, amelynek a mozgását a fázistérben egy bonyolult trajektória írja le (2.1. ábra). Vegyünk egy kis kockát a fázistér-



2.1. ábra. Bonyolult fázistérbeli trajektória.

ben egy adott pont körül. Az ehhez tartozó fázistérfogat ekkor legyen $f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\,\mathrm{d}^d\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}^d\boldsymbol{p}$, ahol $f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ megmondja, hogy milyen valószínűséggel tartózkodik a rendszer itt. Azzal a feltevéssel élünk a továbbiakban, hogy ha van egy $A(\boldsymbol{p}(t),\boldsymbol{q}(t))$ fizikai mennyiségünk, akkor ennek a $\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}$ mennyiségeken keresztül van időfüggése. Számoljuk ki ennek az A mennyiségnek az időátlagát:

$$\langle A\rangle = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau A(\boldsymbol{p}(t),\boldsymbol{q}(t))\mathrm{d}t = \iint A(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\,\mathrm{d}^d\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}^d\boldsymbol{q}. \tag{2.1}$$

A második egyenlőség Gibbs ötlete volt, mégpedig hogy az időbeli átlagok kiszámítása helyett (ez rendkívül bonyolult feladat is lehet a sok egyenlet miatt), vizsgáljuk inkább az $f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ függvénnyel vett átlagot (ezzel sok esetben könnyebb számolni). Ezt nevezik *ergodikus hipotézis*nek: egy mennyiség időbeli átlaga megegyezik a statisztikus sokaság átlagával makroszkopikus egyensúly esetén. Két dolgot állapíthatunk meg: először is, ha van egy E energiájú részecske (és a rendszer konzervatív), illetve ha egy tetszőleges $(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ fázistérbeli pontnál meghatározzuk a Hamilton-függvényt, akkor a részecske a fázistérnek csak azon pontjaiban tartózkodhat, ahol a Hamilton-függvény értéke megegyezik az energiával (ebből természetesen az is következik, hogy azokban a fázistérbeli pontokban, ahol a Hamilton-függvény értéke nem egyezik meg a részecske energiájával, ott a részecske nem tartózkodhat). Általában is igaz, hogy más megmaradó mennyiségek további kényszereket szabnak a részecske által a fázistérben bejárható pontok halmazára. Példának okáért egy űrben forgó rendszernél ilyen mennyiség az impulzusmomentum is.

Most éljünk azzal a feltevéssel, hogy a rendszer energiája valamilyen δE bizonytalansággal ismert csak. Ekkor a határozatlansági reláció miatt $\delta E \propto \hbar / t_n$, ami azt jelenti, hogy a mérést hosszú ideig kell végeznünk, hogy csökkenjen az energiabizonytalanság (végtelen hosszú idő alatt lehet csak 0). A Liouville-tétel szerint azonban a fázistérfogat megmarad, azaz ha a fázistérben egy kis térfogatot tekintünk, akkor ez a kis térfogat torzulhat, de a „mérete" mindvégig ugyanakkora marad. Mégpedig oly módon, hogyha veszünk a fázistérben egy meghatározott E energia körül lokalizált kis térfogatot, és a rendszer időfejlődése során ez a fázistérfogat elmozdul, akkor ez mindvégig az E energiájú felület δE környezetében marad. Ennek megfelelően, ha elindulunk valamely kezdeti pontokból, akkor azok tipikusan szétkenődnek a fázistérben, azonban azokba a pontokba soha nem kerülnek, amit az energiamegmaradás (és a további kényszerek) nem enged meg. Beláthatjuk, hogyha az energia megmarad, akkor ha egy olyan függvényt választunk, ami csak az energiától függ, azaz $f(E) = f(\mathcal{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}))$, akkor ez mindig megoldása lesz a Liouville-egyenletnek. Nézzük meg, hogyan! A Liouville-egyenlet:

$$\partial_t f + \sum_j \left(\frac{\boldsymbol{p}_j}{m_j} \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{q}_j} - \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{q}_j} \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}_j} \right) = 0. \tag{2.2}$$

Továbbá – mivel az energia nem függ az időtől – igaz az is, hogy:

$$\sum_j \left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial m_j} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{q}_j} - \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{q}_j} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\boldsymbol{p}_j}{m_j} \right) = 0. \tag{2.3}$$

Ha egy olyan függvényt tekintünk, ami konstans a fázistérfogat egy adott energiafelületén, akkor az megoldása lesz ennek a problémának. A statisztikus fizika alapelve az, hogyha az ezen eloszlás szerinti statisztikus sokasági átlagot számoljuk ki, akkor eredményül ugyanazt kapjuk, mintha az idő szerint átlagolnánk. Ha az energiát csak valamilyen hibával ismerjük, akkor úgy kell eljárni, hogy azokat az állapotokat, amik az energia és a hibája által meghatározott tartományokba esnek, azokat mind egyenlő valószínűségűnek tekintjük. Ezt nevezik az *egyenlő valószínűségek elvé*nek. Ezt kvantummechanikailag egyszerűbb kezelni, ugyanis ott diszkrét megengedett energiaszintek vannak, így például ha

$$E < E_n < E + \delta E, \tag{2.4}$$

akkor minden olyan állapot, amely az így megadott tartományban található, ugyanakkora $w_n = \text{const.}$ valószínűséggel valósulhat meg.

2.2. Mikrokanonikus sokaság

Valójában a δE-t korlátozza, hogy $\delta E \propto \hbar / t_M$. Hány állapotunk van két energia között? Legegyszerűbb megbecsülni, hogy E és E_n között hány állapotunk van. Ehhez tekintsünk

egy tetszőleges gázt. A rendszer legyen makroszkopikus, tehát benne nagyságrendileg 10^{23} darab részecske van. Ez jó közelítés, mert 1 cm^3 gázban hozzávetőlegesen 10^{22} db részecske van. Ezeknek ha kiszámoljuk az energiáit, akkor az jön ki, hogy az energiák közötti különbségek iszonyat kicsik. Ha beírjuk az univerzum élettartamát a mérés idejére, akkor is rengeteg energiaszint szorul E és $E+\delta E$ közé. Makroszkopikus esetben tehát nem tudjuk felbontani az energiaszinteket. Ha kisebb rendszerekre akarjuk ugyanezt a gondolatot alkalmazni, akkor mindig jól meg kell gondolni, hiszen például egy atom energiaszintjeit jól fel tudjuk bontani. Egy makroszkopikus esethez tehát sok-sok mikroszkopikus állapot tartozik, ugyanakkora valószínűséggel. Ha ezt elfogadjuk, akkor az eloszlásfüggvény jelöli azokat az állapotokat, amik beférnek egy E és $E+\delta E$ közé. Ezt mikrokanonikus sokaságnak nevezzük (Gibbs-sokaság), mely a legegyszerűbb sokaság. Akkor dolgozunk a mikrokanonikus sokasággal, ha csak az energiáról van információnk. Az energia mellett legtöbbször nem találunk további megmaradó mennyiséget (általában dobozba zárt részecskékkel foglalkozunk). A valóságban is általában csak az energia marad meg makroszkopikus testeknél. Néhány speciális kivétel van azonban, például az égi mechanikában, ugyanis ott impulzusmomentum-megmaradás is van.

Kvantummechanikailag hogy néz ez ki? A sűrűségmátrix:

$$\varrho(x,x') = \langle x|\,\varrho\,|x'\rangle = w \sum_{E<E_n<E+\delta E} \phi_n^*(x)\phi_n(x'), \tag{2.5}$$

ahol

$$w = \frac{1}{\#\left\{E < E_N < E+\delta E\right\}}, \tag{2.6}$$

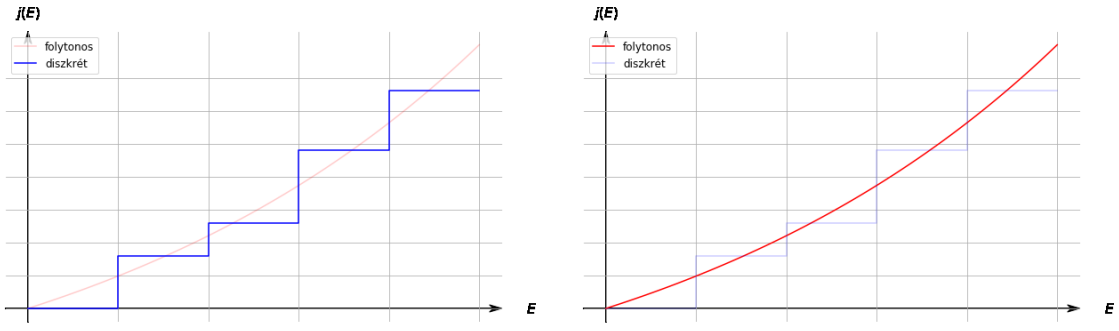
ahol # az állapotok számát jelöli. Ez egy diagonális sűrűségmátrix, ami kevert állapotokat ír le. Térjünk most megint vissza a Wigner-függvényhez: klasszikusan is azt kapjuk, hogy egy héjban helyezkednek el az állapotok:

$$N\delta(\varepsilon - E)\mathrm{d}\varepsilon, \quad \text{ahol } N \text{ a normálási együttható.} \tag{2.7}$$

Nézzük meg most, hogy hány ilyen állapotunk van! Érdemes bevezetni az állapotok számát ($j(E)$). Ez megmondja nekünk, hogy egy adott E energiáig hány állapotunk van:

$$j(E) = \#\left\{E_n < E\right\}. \tag{2.8}$$

Valójában az történik, hogy ezek az energiaszintek iszonyat sűrűn helyezkednek el, tehát a lépcsők összefolynak (2.2. ábrák).



(a) Diszkrét energiaszintek. **(b)** Energiaszintek folytonos közelítése.

2.2. ábra. Állapotok száma az energia függvényében.

A $j(E)$ függvény távolról nézve egy nagyon gyorsan növekedő függvény. Ha ezt matematikailag is szeretnénk valahogy definiálni, általában egy folytonos függvényt tekintünk, ami

a lépcsők felezőjén halad át (elképzelhetjük ezt úgy, hogy egy folytonos függvény írja le a sok-sok összefolyó energiát). Bevezethetjük az $\Omega(E)$ állapotsűrűséget is az alábbi módon:

$$\mathrm{d}j = \frac{\mathrm{d}j(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E = \Omega(E)\mathrm{d}E. \tag{2.9}$$

Az állapotsűrűség az E és $E + \delta E$ energiák közötti állapotok számát adja meg.

2.3. Példák (állapotszám és állapotsűrűség)

Ideális gáz

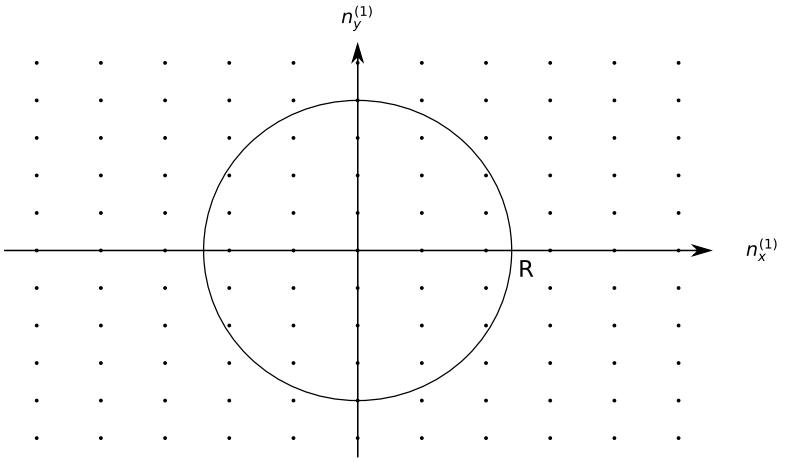
Jöjjön most egy példa: tekintsünk egy dobozba zárt N db részecskét (ideális gázt), a doboz oldalainak hossza L, a térfogata L^3. Hogy néz ki az állapotsűrűség ebben a dobozban? Az egyrészecske Hamilton-függvény:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right). \tag{2.10}$$

A rendszer kvantálása doboz esetén az alábbi feltételeket adja:

$$p_x = \frac{h}{L}n_x, \quad p_y = \frac{h}{L}n_y, \quad p_z = \frac{h}{L}n_z, \qquad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}. \tag{2.11}$$

Ha megnézünk egyetlen részecskét a fázistérben, akkor az egy – adott energia által meghatározott sugarú – gömbnek a belsejében fog elhelyezkedni (2.3. ábra), ha az adott E energia alatti lehetséges állapotok számát keressük. A Hamilton-függvény és az energia között a következő



2.3. ábra. Egy részecske a fázistérbeli gömb belsejében helyezkedik el.

egyenlőségnek kell fennállnia:

$$\mathcal{H} = \frac{h^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \leq E, \tag{2.12}$$

azaz

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{2mEL^2}{h^2}. \tag{2.13}$$

Az energia által meghatározott gömb térfogata tehát:

$$\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mEL^2}{h^2}\right)^{3/2}. \tag{2.14}$$

Ha a kvantummechanika jellemző energiához képest kellően nagy energiát tekintünk, akkor jó közelítés az, ha feltesszük hogy minden egyes térfogategységben egy rácspontot találunk. Ez a térfogat így jól megbecsüli az állapotok számát:

$$j(E) = \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \frac{V}{h^3}. \tag{2.15}$$

Ha N db részecskét tekintünk, akkor összegezni kell azokra, azaz:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i} \left(p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2 \right). \tag{2.16}$$

Ezt átírva a megfelelő kvantumszámok ($\boldsymbol{n}$=$(n_{x,1}, n_{y,1}, n_{z,1}, n_{x,2}, ...)$) segítségével kapjuk, hogy:

$$\mathcal{H}(n_{x,1}, n_{y,1}, n_{z,1}, \dots) = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2 \leq E. \tag{2.17}$$

A fázistérfogat meghatározásához egy $3N$ dimenziós gömb térfogatát kell kiszámolnunk. A d dimenziós egységgömb térfogata:

$$c_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2}+1\right)}, \tag{2.18}$$

tehát az állapotok száma:

$$j(E) \approx \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \cdot \left(\frac{2mEL^2}{h^2} \right)^{3N/2} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \frac{(2mE)^{3N/2} V^N}{h^{3N}}, \tag{2.19}$$

ahol a Γ a szokásos gamma-függvény.[6] Minél nagyobb az energia, annál pontosabb ez a kép, hiszen a fázistérbeli gömb határán mindig fellép egy bizonytalanság, ugyanis egy adott állapothoz tartozó ott lévő állapot nem biztos, hogy beleesik a fázistérbeli gömbbe. Fontos már itt megemlíteni, hogy bár látszólag kész vagyunk, de ahogy azt mindjárt látni fogjuk az itt kapott eredmény még **hibás**. Ahhoz, hogy a helyes eredményhez eljuthassunk egy további megfontolást kell még tennünk.

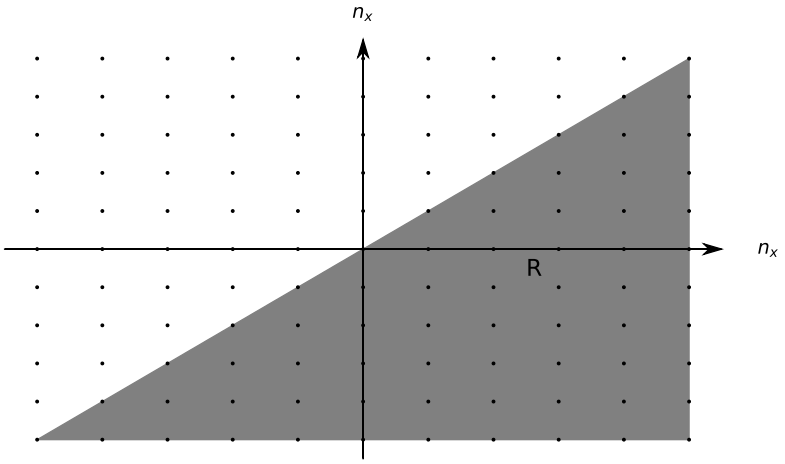
Meg kell gondolnunk, hogy kvantummechanikailag mi számít külön állapotnak. Ha van két részecskénk, akkor klasszikusan ezeket felcserélhetjük, és ezáltal egy másik állapotot generálunk. Azonban ha a kvantummechanika felől közelítünk a problémához, akkor amennyiben az egyik részecske egy adott kvantummechanikai állapotban van, a másik pedig egy másikban, oly módon, hogy a kvantumszámaik alapján az energiáik megegyeznek, akkor a két részecske felcserélésével nem generálunk új állapotot. A kvantummechanika szerint a részecskék megkülönböztethetetlenek, tehát mindegy, hogy a részecskéket melyik kvantumszámokkal jelzett (de adott energiájú) állapotba tesszük. Két részecske esetén például az állapotok felét ki kell hagyni, hogy ne számoljuk le mindegyiket kétszer (2.4. ábra). 3 részecske esetén már 6 permutáció van, N részecskénél pedig $N!$, tehát N db részecske esetén az egy darab kvantummechanikai állapot helyett alapból $N!$ klasszikus állapotot számolnánk le. Azaz akkor kapjuk meg az állapotok számát helyesen, ha a (2.19) összefüggést még leosztjuk $N!$-sal is. A kvantummechanikai korrekcióval tehát az állapotok száma:

$$j(E) \approx \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \frac{(2mE)^{3N/2} V^N}{h^{3N}}. \tag{2.20}$$

[6] A gamma-függvény:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-t} t^{z-1},$$

ami egész számok esetén $\Gamma(n+1) = n!$



2.4. ábra. Két részecske esetén csak az állapotok felét kell leszámolni.

Számítsuk ki az állapotsűrűséget is:

$$\Omega(E) = \frac{\mathrm{d}j(E)}{\mathrm{d}E}. \tag{2.21}$$

Mivel a lépcsőfüggvényt egy folytonos függvénnyel közelítettük, ezért a deriválás könnyen elvégezhető:

$$\Omega(E) = \frac{3N}{2E}\frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\frac{(2mE)^{3N/2}V^N}{h^{3N}} = \frac{3N}{2E}j(E). \tag{2.22}$$

Nézzük meg azt is, hogy hogyan változik meg az állapotsűrűség, ha az energia egy kicsit megváltozik. Vegyük észre, hogy az állapotsűrűségben az energia hatványkitevője egy óriási szám: $\Omega(E) \sim E^{10^{23}}$, ezért célszerűbb kiszámolni az állapotsűrűség relatív megváltozását:

$$\frac{\Omega(E-\Delta)}{\Omega(E)} = \left(\frac{E-\Delta}{E}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \overset{N\gg 1}{\approx} \left(1-\frac{\Delta}{E}\right)^{3N/2} \approx \exp\left(-\Delta\frac{3N}{2E}\right). \tag{2.23}$$

Spinrendszer

Tekintsünk N db független spint, μ nagyságú mágneses momentumokkal. Feltételezzük, hogy a spinek két állapotot vehetnek fel ($\downarrow$ és $\uparrow$), és a rendszer külső homogén H nagyságú mágneses térbe van helyezve, amelyben egy felfelé álló spin energiája $E_\uparrow = -\mu H$, egy lefelé állóé pedig $E_\downarrow = \mu H$.

Először azt szeretnénk meghatározni, hogy egy adott E energiáig hány állapota van a rendszernek. Legyen összesen N darab spinünk, ekkor:

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow, \quad \text{és} \quad E = -\mu H N_\uparrow + \mu H N_\downarrow = -\mu H(N_\uparrow - N_\downarrow). \tag{2.24}$$

A célunk az E energiával jellemzett makroszkopikus állapot leírása, amihez azt kell megmondanunk, hogy hány állapot tartozik egy adott (N, E) konfigurációhoz. Kombinatorikai megfontolások alapján ez esetben egy makroszkopikus állapothoz tartozó mikroszkopikus állapotok száma (a rendszer termodinamikai súlya):

$$W(N_\uparrow) = \frac{N!}{N_\uparrow!\,(N-N_\uparrow!\,)}. \tag{2.25}$$

Ebben a példában az (N, E) mennyiségpár egyértelműen meghatározza a felfelé és lefelé álló spinek számát, amelyből pedig leszámolható a $W(N_\uparrow)$ termodinamikai súly. A továbbiakban a

számításainkat nagy számú spinre szeretnénk elvégezni, így lehetőségünk adódik a faktoriális jellegű mennyiségek közelítésére a Stirling-formula[7] segítségével:

$$\ln(N!) \approx N\ln(N) - N, \tag{2.26}$$

amit akár exponencializálhatunk is:

$$N! \approx e^{-N}e^{N\ln(N)} = e^{-N}N^N = \left(\frac{N}{e}\right)^N. \tag{2.27}$$

Az energiát megadhatjuk a felfelé álló spinek számának függvényében:

$$E = -\mu H(2N_\uparrow - N), \tag{2.28}$$

így pedig a kétféle állapot számát kifejezhetjük az energiával:

$$N_\uparrow = \frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\mu H}\right), \quad \text{és} \quad N_\downarrow = \frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\mu H}\right). \tag{2.29}$$

Alkalmazzuk most a Stirling-formulát a termodinamikai súlyfüggvény logaritmusára:

$$\ln\left(W(N_\uparrow)\right) \approx N\ln N - N - N_\uparrow\ln(N_\uparrow) + N_\uparrow - (N - N_\uparrow)\ln\left(N - N_\uparrow\right) + N - N_\uparrow. \tag{2.30}$$

Egyszerűsítések után azt kapjuk, hogy:

$$\ln\left(W(N_\uparrow)\right) \approx N\ln N - N_\uparrow\ln(N_\uparrow) - (N - N_\uparrow)\ln\left(N - N_\uparrow\right). \tag{2.31}$$

Az előbb már meghatároztuk az energiát a felfele álló spinek számának függvényében, valamint ennek inverzét:

$$E = -\mu H(2N_\uparrow - N), \quad \text{és} \quad \frac{N_\uparrow}{N} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{\mu HN}\right), \tag{2.32}$$

ezt most behelyettesítve a termodinamikai súlyfüggvény logaritmusába azt kapjuk, hogy:

$$\ln W(E,N) = -N\left\{-\ln(N) + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{\mu HN}\right)\ln\left[\frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{\mu HN}\right)\right] + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{E}{\mu HN}\right)\ln\left[\frac{1}{2}\left(1 + \frac{E}{\mu HN}\right)\right]\right\}. \tag{2.33}$$

A példa kitűnő lehetőséget biztosít számunkra, hogy megteremtsük a kapcsolatot a termodinamika és a statisztikus fizika között. Vegyük észre, hogy $\ln W \sim N$, amennyiben $E/N = \text{const.}$, azaz ha az egy spinre jutó átlagos energiát fixen tartjuk. Ekkor az állapotok száma a részecskék számával exponenciálisan növekszik: $W \sim e^N$. Azokat a mennyiségeket, amelyek az anyagmennyiséggel arányosak, *extenzív mennyiségeknek* nevezzük. Ilyen például az energia és térfogat, míg a hőmérséklet vagy a nyomás *intenzív mennyiségek*. Azt tudjuk, hogy egy makroszkopikus rendszer termodinamikai állapota általában kevés paramétertől függ (pl. N/V, E/N). Általában egy mennyiség termodinamikai limeszének azt az esetet hívjuk, ha miközben az alábbi mennyiségekre igaz, hogy:

$$\frac{E}{V} = \text{const.}, \quad \frac{E}{N} = \text{const.}, \quad \frac{N}{V} = \text{const.}, \tag{2.34}$$

a részecskeszám $N \to \infty$ úgy, hogy a vizsgált mennyiség limesze létezik. Láthatjuk például, hogy a termodinamikai súlyfüggvény logaritmusa is egy extenzív mennyiség (látni fogjuk, hogy az entrópiával lesz kapcsolatban). Végezetül megjegyezzük, hogy a termodinamika a statisztikus fizika előbbi módon definiált termodinamikai limeszeként adódik.

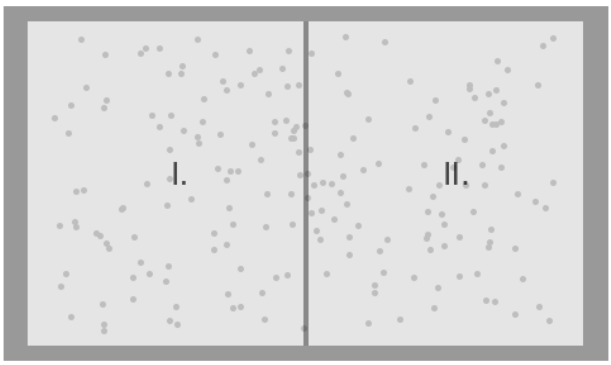
[7] A Stirling-formula:

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

2.4. A hőmérséklet

A termodinamikából ismert (és a megfigyelések is azt mutatják), hogy ha két test hőt tud cserélni, akkor az egyensúly beállta során a hőmérsékletük kiegyenlítődik. Hasonlóan a nyomás és koncentráció is kiegyenlítődik egyensúly esetén. Most azt fogjuk vizsgálni, hogy hogyan áll be az egyensúly, és mi a hőmérséklet jelentése a statisztikus fizika szemszögéből.

Tekintsünk egy ideális termodinamikai rendszert, ami zárt, azaz izolálva van a környezetétől. Bontsuk két részre (I-es és II-es részrendszerre) ezt a rendszert úgy, hogy köztük kezdetben sem energia, sem részecske nem áramolhat át (2.5. ábra). Mivel az így kapott



2.5. ábra. Zárt termodinamikai rendszer, benne két alrendszerrel, melyek között energia és részecske sem áramolhat át.

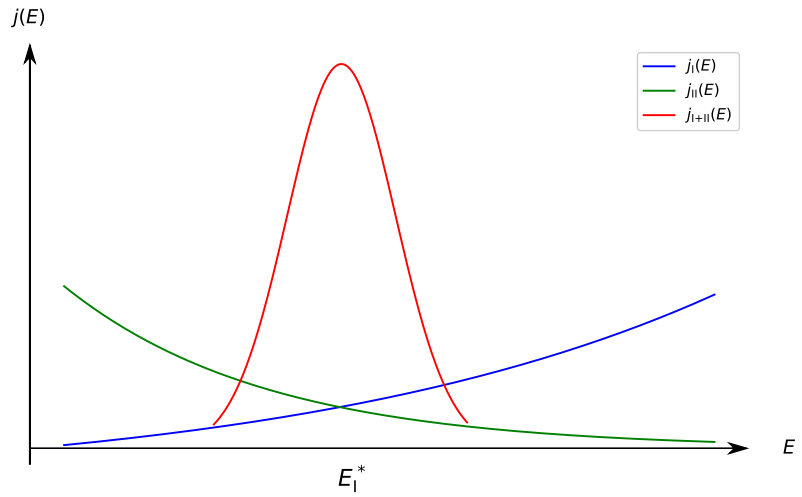
részrendszerek egymástól teljesen függetlenek, ezért a már tanult módon kiszámolhatjuk az egyes rendszerekben az állapotok számát, ami nem lesz más, mint azon kvantummechanikai állapotok száma, amik E energia alatt vannak. Az állapotok száma ekkor legyen $j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})$ és $j_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})$. A teljes rendszer energiája: $E = E_{\mathrm{I}} + E_{\mathrm{II}}$. Mivel a két rendszer független, ezért ha az egyikben és a másikban is kiválasztunk 1-1 kvantumállapotot, akkor ez a pár lesz a közös kvantumállapota a rendszernek. Ez alapján a teljes rendszerben az állapotok száma:

$$j_{\mathrm{I+II}}(E) = j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) \cdot j_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}). \tag{2.35}$$

A kérdés az, hogy mi történik, ha megengedjük, hogy energia áramolhasson a két rendszer között, viszont nem engedjük meg, hogy a részecskék is átáramolhassanak. Vajon ennek a folyamatnak a végén hova fog beállni az egyik illetve a másik részrendszer állapotainak a száma? Az egyensúly beállta után a teljes energia nyilván nem fog megváltozni, azaz a kiegyenlítődés végén is igaz az, hogy $E = E^*_{\mathrm{I}} + E^*_{\mathrm{II}}$ illetve az állapotok száma pedig:

$$j^*_{\mathrm{I+II}}(E, E^*_{\mathrm{I}}) = j_{\mathrm{I}}(E^*_{\mathrm{I}}) \cdot j_{\mathrm{II}}(E - E^*_{\mathrm{I}}). \tag{2.36}$$

Vizsgáljuk meg, hogy attól függően, hogy az E^*_{I} energiát hogyan választom meg, mennyi állapot lesz a közös rendszerben. (2.6. ábra.) Gondoljunk arra, hogy mindkét részrendszer egy-egy makroszkopikus rendszer nagy számú részecskével, és ennek megfelelően a lehetséges állapotok száma is nagyon nagy. A lehetséges állapotok számának szorzata ((2.35). egyenlet) úgy fog változni, hogy egy megfelelő energián „elszáll" a szorzat, viszont ha az egyik állapotszám kicsi, a másik pedig nagy, akkor a szorzat viszonylag kicsi marad. Ha a csúcstól kicsit mozdulunk el energiában, akkor a lehetséges állapotok száma rohamosan csökkenni kezd. Korábban azt mondtuk, hogy a rendszerünk mindegyik mikroállapotban azonos valószínűséggel található meg. Az állítás az, hogy ha gigantikus számokat szorzunk össze, akkor ehhez a



2.6. ábra. A két alrendszer, illetve a teljes rendszer állapotainak száma az energia függvényében. E_{I}^* energiánál maximális az állapotok száma.

maximumhoz sokkal-sokkal több mikroállapot tartozik, mint az összes többi esetben (ezt még később számszerűsítjük). Ennek megfelelően pedig legvalószínűbben a rendszert e csúcs körül találjuk meg, hiszen ezek ahhoz az energiához tartoznak, amiknél a lehetséges mikroszkopikus állapotok száma maximális. Az eddigi eszmefuttatás ismeretében most határozzuk meg, hol van ez az optimális E_{I}^*, amihez a legtöbb mikroszkopikus állapot tartozik. Ehhez célszerű a kifejezés logaritmusát vennünk:

$$\ln\left(j^*_{\mathrm{I+II}}(E, E_{\mathrm{I}}^*)\right) = \ln\left(j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*)\right) + \ln\left(j_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}^*)\right). \tag{2.37}$$

A szélsőérték feltétele:

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_{\mathrm{I}}^*} \ln\left(j^*_{\mathrm{I+II}}(E_{\mathrm{I}}^*)\right) = \frac{\partial \ln\left(j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*)\right)}{\partial E_{\mathrm{I}}^*} + \frac{\partial \ln\left(j_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}^*)\right)}{\partial E_{\mathrm{I}}^*}, \tag{2.38}$$

$$0 = \frac{\partial \ln\left(j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*)\right)}{\partial E_{\mathrm{I}}^*} + \frac{\partial \ln\left(j_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*)\right)}{\partial E_{\mathrm{II}}^*} \underbrace{\frac{\partial E_{\mathrm{II}}^*}{\partial E_{\mathrm{I}}^*}}_{-1}. \tag{2.39}$$

Tehát egyensúlyban az alábbi relációnak kell teljesülnie:

$$\frac{\partial \ln\left(j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*)\right)}{\partial E_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial \ln\left(j_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*)\right)}{\partial E_{\mathrm{II}}^*}. \tag{2.40}$$

Azt várjuk, hogy ez az egyenlet valamilyen módon ekvivalens kell legyen a hőmérsékletek egyenlőségével egyensúly esetén. Hogy a deriváltak jelentését megvilágítsuk, nézzük meg újra az ideális gázra vonatkozó összefüggéseinket:

$$j_{\mathrm{id.g}}(E) \propto E^{3N/2} \quad \Rightarrow \quad \ln\left(j_{\mathrm{id.g}}(E)\right) \propto \frac{3N}{2} \ln E \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial E} \ln\left(j_{\mathrm{id.g}}(E)\right) \propto \frac{3N}{2E}. \tag{2.41}$$

Az előbbi feltételünk ebben az esetben a következő alakot ölti tehát:

$$\frac{3N_{\mathrm{I}}}{2E_{\mathrm{I}}^*} = \frac{3N_{\mathrm{II}}}{2E_{\mathrm{II}}^*}. \tag{2.42}$$

Termodinamikai előismereteinkből tudjuk továbbá, hogy ideális gáznál:

$$E = \frac{3}{2} k_B T N \quad \Rightarrow \quad \frac{2E}{3N} = k_B T. \tag{2.43}$$

Ezt alkalmazva az előzőre:

$$\frac{1}{k_B T_{\mathrm{I}}} = \frac{3N_{\mathrm{I}}}{2E^*_{\mathrm{I}}} = \frac{3N_{\mathrm{II}}}{2E^*_{\mathrm{II}}} = \frac{1}{k_B T_{\mathrm{II}}} \quad \Rightarrow \quad T_{\mathrm{I}} = T_{\mathrm{II}}. \tag{2.44}$$

Sőt, általánosan (nem csak ideális gázra) is igaz az alábbi egyenlőség:

$$\frac{\partial \ln\left(j(E)\right)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}. \tag{2.45}$$

Ismert a termodinamikából, hogy:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad S(E) = k_B \ln\left(j(E)\right), \tag{2.46}$$

amelynek segítségével statisztikusan értelmezhetjük az entrópiát és a hőmérsékletet is (újra támaszkodva termodinamikai ismereteinkre).

Korábban már láttuk, hogy hogyan függ az energiától az állapotok száma és az állapotsűrűség:

$$j(E) \propto E^{3N/2} \qquad \text{és} \qquad \Omega(E) \propto E^{3N/2-1} \tag{2.47}$$

Mivel a kitevőben megjelenő N nagyon nagy (tipikusan $N \sim 10^{23}$), ezért az állapotok száma (és az állapotsűrűség is) nagyon gyorsan változik az energia függvényében. Hasonlítsuk most össze az előbb definiált entrópiát az állapotsűrűségből számolt $k_B \ln \Omega(E)$ mennyiséggel. Nagy rendszer esetén a következőt kapjuk:

$$S = k_B \ln\left(j(E)\right) \approx k_B \frac{3N}{2} \ln\left(E\right), \tag{2.48}$$

valamint:

$$k_B \cdot \ln\left(\Omega(E)\right) \approx k_B \Big(\frac{3N}{2} - 1\Big) \ln(E) \tag{2.49}$$

Ez – mivel nagy rendszerről van szó – körülbelül azonos (hiszen $3N/2 \approx 3N/2 - 1$), így az entrópia definíciójában akár az állapotok számát, akár az állapotsűrűséget is használhatjuk. Egy másik érvelést is láthatunk ideális gáz esetén a (2.22) egyenlet alapján, hiszen

$$\Omega(E) = \frac{3N}{2E} j(E), \tag{2.50}$$

és mindkét oldal logaritmusát véve az $\ln\left(3N/2E\right)$ tag már nem arányos N-nel, így elhanyagolhatjuk, tehát:

$$\ln\left(j(E)\right) \approx \ln\left(\Omega(E)\right). \tag{2.51}$$

Sok esetben praktikusabb lehet az Ω meghatározása, mint $j(E)$ kiszámítása. Az entrópia pedig $\Omega(E)$-vel is definiálható, ez esetben is ugyanazt a termodinamikát kapjuk vissza a termodinamikai limeszben. A továbbiakban, ahol egyszerűbb, ott az adott energiához tartozó állapotok számát használjuk.

Most pedig térjünk vissza az egyensúlyi feltétel vizsgálatára. Azt találtuk, hogy két rendszer egyensúlya esetén azok hőmérséklete megegyezik. Nyitva maradt azonban az a kérdés, hogy mennyire éles az entrópia szélsőértékénél lévő csúcs (és persze az is, hogy egyáltalán milyen típusú szélsőértékkel van dolgunk), azaz mekkora hibát vétünk, ha azt állítjuk, hogy az energia beáll az egyensúlyi feltételből meghatározott értékre. Az entrópia szélsőértékére vonatkozó feltétel a következő volt:

$$\frac{\partial}{\partial E_{\mathrm{I}}} \Bigg(\ln\Big(j(E_{\mathrm{I}}) \cdot j(E - E_{\mathrm{I}})\Big)\Bigg)\Bigg|_{E^*_{\mathrm{I}}} = 0. \tag{2.52}$$

Vizsgáljuk most a szélsőérték jellemzőit, amihez először határozzuk meg az állapotösszeg logaritmusának második deriváltját:

$$\frac{\partial^2}{\partial E_{\mathrm{I}}^2}\ln\Big(j(E_{\mathrm{I}})\cdot j(E-E_{\mathrm{I}})\Big)\Big|_{E_{\mathrm{I}}^*}=\frac{\partial^2}{\partial E_{\mathrm{I}}^2}\Big(\ln\big(j(E_{\mathrm{I}})\big)+\ln\big(j(E-E_{\mathrm{I}})\big)\Big)\Big|_{E_{\mathrm{I}}^*}=$$
$$=\frac{1}{k_B}\frac{\partial^2}{\partial E_{\mathrm{I}}^2}\Big(S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})+S_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})\Big)\Big|_{E_{\mathrm{I}}^*}=\frac{\partial}{\partial E_{\mathrm{I}}}\Big(\frac{1}{T_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})k_B}-\frac{1}{T_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})k_B}\Big)\Big|_{E_{\mathrm{I}}^*}\underbrace{\lessgtr}_{?}0. \tag{2.53}$$

Kihasználva azt a feltételt, hogy egyensúly esetén a két rendszer hőmérséklete megegyezik, a második deriváltra vonatkozó összefüggés tovább alakítható:

$$-\frac{1}{k_BT_{\mathrm{I}}^2(E_{\mathrm{I}})}\frac{\partial T_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}}\Big|_{E_{\mathrm{I}}^*}-\frac{1}{k_BT_{\mathrm{II}}^2(E_{\mathrm{II}})}\frac{\partial T_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}}\Big|_{E_{\mathrm{II}}^*}\underbrace{=}_{T_{\mathrm{I}}=T_{\mathrm{II}}}-\frac{1}{k_BT^2}\left(\frac{1}{C_{\mathrm{I}}}+\frac{1}{C_{\mathrm{II}}}\right). \tag{2.54}$$

Itt megjelent az állandó térfogat mellett vett hőkapacitás (amit már termodinamikából ismertünk). Tehát a stabilitáshoz szükséges egyensúlyi feltétel a következő (kihasználva az első feltételt is, azaz hogy a két oldal hőmérséklete megegyezik):

$$-\frac{1}{k_BT^2}\left(\frac{1}{C_{\mathrm{I}}}+\frac{1}{C_{\mathrm{II}}}\right)<0. \tag{2.55}$$

Tekintsük újra az összes állapot számát, de már figyelembe véve azt is, hogy egyensúly esetén az állapotok száma (és így az entrópia is) maximális lesz. A maximum körüli csúcsot egy Gauss-görbével közelíthetjük lokálisan, aminek a szélességét a hőkapacitás határozza meg:

$$j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})\approx\mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{k_BT^2}\left(\frac{1}{C_{\mathrm{I}}}+\frac{1}{C_{\mathrm{II}}}\right)(E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{I}}^*)^2\right\}. \tag{2.56}$$

Példaként nézzük meg, hogy mennyi az ideális gáz hőkapacitása:

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial}{\partial E}\Big[k_B\cdot\ln\Big(\mathrm{const}\cdot E^{3N/2}\Big)\Big]=k_B\cdot\frac{3N}{2}\frac{1}{E}\quad\Rightarrow\quad E=\frac{3}{2}Nk_BT. \tag{2.57}$$

$$C=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{3}{2}Nk_B. \tag{2.58}$$

Azt, hogy az egyensúlyhoz tartozó energia körüli fluktuációk mekkorák lesznek, a C_{I} és C_{II} hőkapacitások határozzák meg. Ideális gáz esetén ezek a részecskeszámmal arányosak, amiből következőleg az energia szórásának négyzete is a teljes részecskeszámmal arányos:

$$C_{\mathrm{I}}\propto N_{\mathrm{I}},\qquad C_{\mathrm{II}}\propto N_{\mathrm{II}},\qquad (\Delta E)^2\propto\sigma^2\propto N. \tag{2.59}$$

Ebből azt is láthatjuk, hogy minél nagyobb rendszert veszünk, a fluktuációk annál kisebbek lesznek:

$$\frac{\langle(\Delta E)^2\rangle}{\langle E^2\rangle}\propto\frac{1}{N}. \tag{2.60}$$

Annak ellenére, hogy a két részrendszer közötti „kavargás” hatalmas, az egyensúlyi mennyiségek szinte változatlanok maradnak. Ennek köszönhető az, hogy nem kell a részecskéket egyenként leírnunk.

Nagyon fontos, ezért még egyszer megjegyezzük: a stabilitás feltétele az is, hogy a fajhő pozitív legyen ($C_V>0$). Az olyan rendszereket, ahol a fajhő negatív (azaz a rendszer energiáját növelve a hőmérséklet csökken), nemegyensúlyi rendszereknek nevezzük. Tekintsünk most egy

példát nemegyensúlyi rendszerre.

Spinrendszer: Korábban már láttuk, hogy az állapotok száma N db spin esetén:

$$W = \frac{N!}{N_\uparrow!\, N_\downarrow!}, \tag{2.61}$$

a rendszer energiája pedig:

$$E = -\mu H(N_\uparrow - N_\downarrow), \tag{2.62}$$

feltételezve, hogy összesen N db spinünk van:

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow. \tag{2.63}$$

$N_\downarrow$-t és $N_\uparrow$-t kifejezve az energiával és az összes spin mennyiségével:

$$N_\downarrow = \frac{N}{2}\left(1 + \frac{E}{\mu H N}\right) \quad \text{és} \quad N_\uparrow = \frac{N}{2}\left(1 - \frac{E}{\mu H N}\right). \tag{2.64}$$

Továbbá a rendszer entrópiája (használva a Stirling-formulát):

$$S = k_B \ln W = k_B\Big[N\ln(N) - N_\uparrow \ln(N_\uparrow) - N_\downarrow \ln(N_\downarrow)\Big]. \tag{2.65}$$

Ha behelyettesítjük a felfelé és lefelé álló spinek számát kapjuk, hogy:

$$S = k_B N\left[\ln(N) - \frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{\mu H N}\right)\ln\left(1-\frac{E}{\mu H N}\right) - \frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{\mu H N}\right)\ln\left(1+\frac{E}{\mu H N}\right)\right]. \tag{2.66}$$

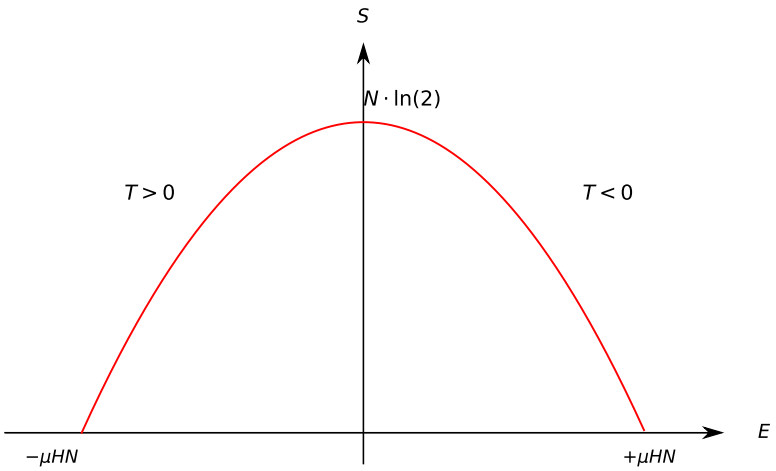
A 2.3 fejezetben megelégedtünk azzal, hogy felismertük, ha E/N=const, akkor $S \propto N$. Most viszont továbblépünk, és kiszámoljuk a hőmérsékletet is:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{N}{2}\left[\frac{1}{\mu H N}\ln\left(1-\frac{E}{\mu H N}\right) + \frac{1}{\mu H N} - \frac{1}{\mu H N}\ln\left(1+\frac{E}{\mu H N}\right) - \frac{1}{\mu H N}\right], \tag{2.67}$$

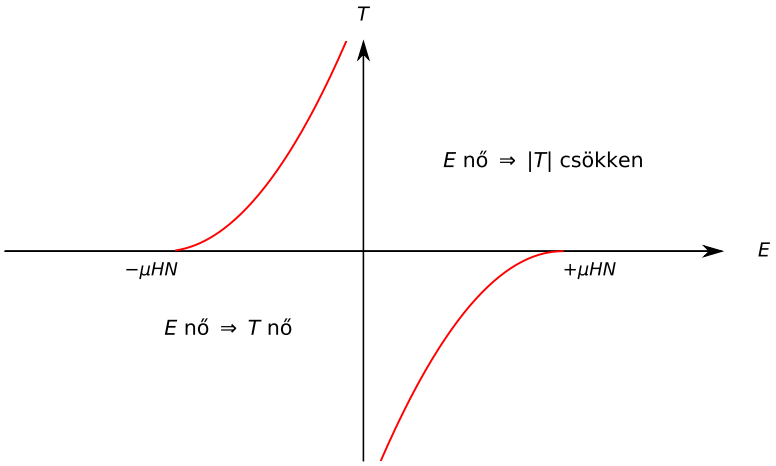
azaz

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{2\mu H}\ln\left(\frac{1-\dfrac{E}{\mu H N}}{1+\dfrac{E}{\mu H N}}\right). \tag{2.68}$$

Amennyiben az energia nagyobb, mint nulla, akkor a 2.8. ábrán is jól látszik, hogy a rendszer nem lehet egyensúlyban. Ugyanis ahogy növeljük az energiát, a hőmérséklet abszolútértéke egyre csökken, azaz a stabil egyensúlyra vonatkozó feltétel nem teljesül. Negatív energiáról indulva, és azt növelve az állapotok száma egyre növekszik, majd elérünk abba az állapotba, amikor a spinek egyik fele az egyik, másik fele a másik irányba áll be, azaz elérjük a maximális lehetséges konfigurációk számát ($T \to \infty$ esete). Ahhoz, hogy a rendszer energiáját tovább növeljük, további spineket kell átforgatnunk, míg el nem érjük azt az állapotot, amikor minden spin felfelé áll. Ehhez a makroszkopikus állapothoz azonban összesen egy mikroszkopikus állapot tartozik (a pozitív energiájú tartományon az energia növelésével a rendszer mikroszkopikus állapotainak száma csökken; 2.7. ábra.) Az ilyen rendszerek nem mutatnak normális termodinamikai viselkedést. Ennek oka, hogy normális viselkedést csak akkor várhatunk, ha az állapotok számát nem limitálja valami felülről. Emiatt ez a spinrendszer egy nemegyensúlyi rendszer, viselkedése a statisztikus fizika alapfeltevéseiből nem érthető meg, ehelyett konkrétan a mozgásegyenleteket kellene vizsgálnunk. Az ilyen rendszerek gyakorlati alkalmazására példa a mágneses hűtés, amelynek során inverziót hoznak létre. Egy spinrendszerre külső mágneses teret kapcsolnak, majd megvárják amíg minden spin beáll az adott irányba, ezt követően megfordítják a külső tér irányát. Ekkor mindegyik spin az ellentétes irányba fordul, ezáltal pedig hőt lehet elvonni a rendszerből.



2.7. ábra. A spinrendszer entrópiájának energiafüggése.



2.8. ábra. Spinrendszernél a hőmérséklet és energia furcsa termodinamikai viselkedése.

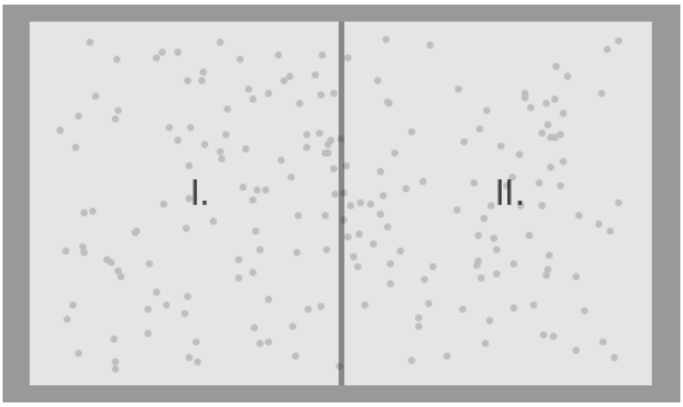
2.5. Nyomás egyensúlya

Ha két rendszer egyensúlyban van egymással, akkor az erre vonatkozó egyik egyensúlyi feltétel mindig az, hogy a két rendszer hőmérséklete azonos. Azonban tapasztalatból tudjuk, hogy ha egy tartályban lévő gázt egy dugattyú oszt két részre, és ez a dugattyú elmozdulhat, akkor az egyensúlyi helyzetében a két oldalon lévő gáz nyomása is meg fog egyezni. Ennek megértéséhez tekintsünk újra egy zárt rendszert. Jelölje ezeket I és II, melyek közé helyezzünk egy dugattyút a 2.9. ábrának megfelelően. Legyen V_{I} az egyik részrendszer térfogata, és V_{II} a másiké, a teljes térfogat pedig V. Az állapotok száma továbbra is:

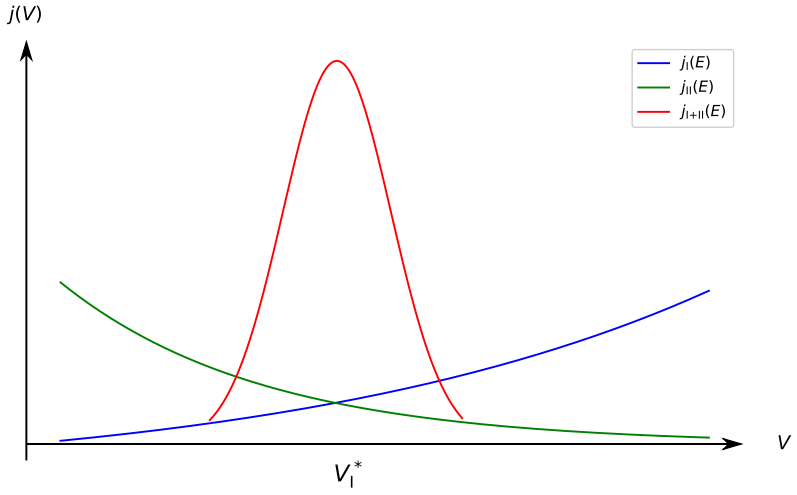
$$j_{\mathrm{I}}(V_{\mathrm{I}}) \cdot j_{\mathrm{II}}(V - V_{\mathrm{I}}).$$

Alkalmazzuk az előző fejezetben megismert gondolatmenetet: kezdetben egy tetszőleges helyen található a dugattyú rögzítve. Oldjuk fel a rögzítést, és várjuk meg, hogy beálljon az egyensúly. Azt tapasztaljuk, hogy az egyik rendszer állapotainak száma nőni fog, a másiké csökken, és ily módon kialakul egy optimális eset, amikor a teljes állapotszám maximális lesz (2.10. ábra). Itt teljesülnie kell az alábbi feltételnek:

$$\frac{\partial}{\partial V_{\mathrm{I}}}\Big(j_{\mathrm{I}}(V_{\mathrm{I}}) \cdot j_{\mathrm{II}}(V - V_{\mathrm{I}})\Big)\Big|_{V_{\mathrm{I}}=V_{\mathrm{I}}^*} = 0, \tag{2.69}$$



2.9. ábra. Termodinamikailag zárt rendszerben két alrendszer, köztük dugattyúval.



2.10. ábra. A két alrendszer, illetve a teljes rendszer állapotainak száma a térfogat függvényében. V_{I}^* térfogatnál maximális az állapotok száma.

ekkor azonban fennáll a következő egyenlőség is ($S = k_B \ln j$):

$$\frac{\partial}{\partial V_{\mathrm{I}}}\Big(S_{\mathrm{I}}(V_{\mathrm{I}}) + S_{\mathrm{II}}(V - V_{\mathrm{I}})\Big)\Big|_{V_{\mathrm{I}}=V_{\mathrm{I}}^*} = 0. \tag{2.70}$$

Az egyensúlyi feltétel tehát:

$$\frac{\partial S_{\mathrm{I}}(V_{\mathrm{I}})}{\partial V_{\mathrm{I}}}\Big|_{V_{\mathrm{I}}=V_{\mathrm{I}}^*} = \frac{\partial S_{\mathrm{II}}(V_{\mathrm{II}})}{\partial V_{\mathrm{II}}}\Big|_{V_{\mathrm{II}}=V_{\mathrm{II}}^*}. \tag{2.71}$$

Termodinamikából azonban tudjuk, hogy:

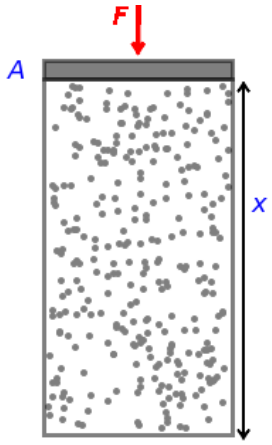
$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \tag{2.72}$$

így az egyensúlyi feltétel a következő alakban írható:

$$\frac{p_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*)}{T_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*)} = \frac{p_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*)}{T_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*)}. \tag{2.73}$$

Azt már tudjuk, hogy egy normál rendszerben egyensúly esetén a hőmérsékletek megegyeznek, ebből azonban az következik, hogy a nyomásoknak is meg kell egyezniük.

Most vizsgáljuk meg a 2.11. ábra szerinti elrendezést, hogy értelmezhessük az eddig absztrakt módon bevezetett nyomást. A vizsgált rendszer egy szabályos x magasságú henger, A



2.11. ábra. Henger, rajta könnyen mozgó dugattyúval.

felülettel, amelynek tetején egy dugattyú található, amelyre F súlyú nehezéket helyeztek. Ekkor a rendszer teljes energiája:

$$E_{\mathrm{I}} + Fx = E, \tag{2.74}$$

valamint térfogata:

$$V_{\mathrm{I}} = Ax. \tag{2.75}$$

Ebből meghatározhatjuk a rendszer entrópiáját:

$$S(x) = k_B \ln \Big[j(E - Fx, Ax) \Big]. \tag{2.76}$$

Az egyensúlyi feltétel szerint a dugattyúnak azt az x helyzetét keressük, ami maximalizálja az entrópiát:

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial E}(-F) + \frac{\partial S}{\partial V} A = 0. \tag{2.77}$$

Átrendezés után a következőt kapjuk eredményül:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial E}\frac{F}{A} = \frac{1}{T}\frac{F}{A}. \tag{2.78}$$

Az utolsó egyenletből látszik, hogy ez a nyomás a mechanikai értelemben vett nyomással azonosítható.

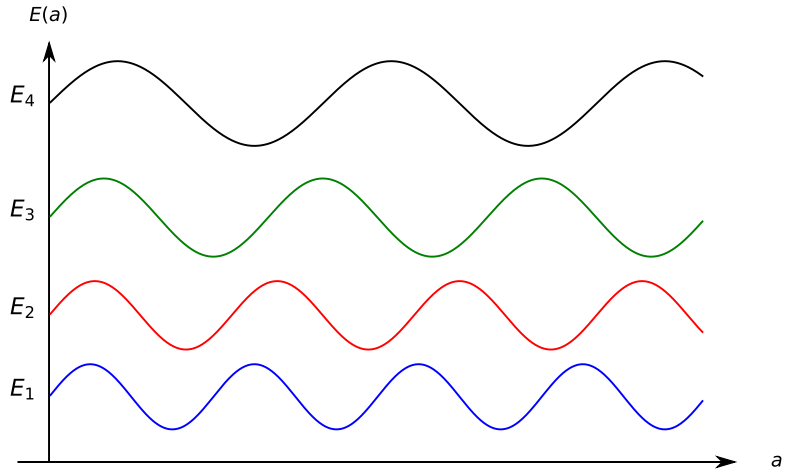
2.6. Az adiabatikus tétel

Kicsit megszakítva az eddigi gondolatmenetet, most azt fogjuk vizsgálni, hogy mi történik akkor, ha egy termodinamikai rendszer egy paraméterét lassan változtatjuk. Itt megjegyezzük, hogy a kvantummechanikában is ismeretes egy adiabatikus tétel, azonban most a statisztikus fizika tárgykörébe tartozót szeretnénk tárgyalni (amely valójában a kvantummechanikai adiabatikus tétel következményének tekinthető).

Először elevenítsük fel a kvantummechanika adiabatikus tételét: képzeljünk el egy rendszert, aminek $\mathcal{H}(a)$ a Hamilton-operátora, és ez függ az a paramétertől. A rendszer $\Psi_k(a)$ sajátfüggvényeit az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldásával nyerhetjük:

$$\mathcal{H}(a)\Psi_k(a) = E_k(a)\Psi_k(a). \tag{2.79}$$

Ha az a paramétert nagyon lassan változtatjuk ($\dot{a} \ll 1$), akkor a rendszer ugyanabban a sajátállapotában marad, amelyben kezdetben volt, feltéve, hogy az ehhez az állapothoz tartozó sajátérték és a Hamilton-operátor további spektruma között gap van (2.12. ábra).



2.12. ábra. $\mathcal{H}(a)$, „a” lassan változó paraméter, az energiaszintek nem fednek át.

Vizsgáljuk most meg, mit mond a kvantummechanika az adiabatikus folyamatokról. Ehhez deriváljuk le a (2.79) egyenletet az a paraméter szerint:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a}\Psi_k(a) + \mathcal{H}\frac{\partial \Psi_k}{\partial a} = \frac{\partial E_k}{\partial a}\Psi_k + E_k\frac{\partial \Psi_k}{\partial a}. \tag{2.80}$$

Ezt követően pedig szorozzunk Ψ_k^*-gal és integráljunk:

$$\left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \middle| \Psi \right\rangle_k + E_k \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial a} \right\rangle_k = \frac{\partial E_k}{\partial a} + E_k \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial a} \right\rangle_k. \tag{2.81}$$

Ami alapján bevezethetjük az általánosított erőt:

$$\left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \middle| \Psi \right\rangle_k = \frac{\partial E_k}{\partial a} = -A_k. \tag{2.82}$$

Ha az a paraméternek éppen a térfogatot választjuk, akkor az általánosított erő a nyomás lesz:

$$\frac{\partial E_k}{\partial V} = -p. \tag{2.83}$$

Az (1.32) egyenlet alapján egy tetszőleges operátor várható értékének deriváltja az alábbi alakban írható:

$$\frac{\mathrm{d}\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}\left\langle \Psi \middle| [\hat{A}, \mathcal{H}] \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle, \tag{2.84}$$

ezt alkalmazva a Hamilton-operátorra:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\Psi|\,\mathcal{H}\,|\Psi\rangle = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \middle| \Psi \right\rangle \dot{a}. \tag{2.85}$$

Adiabatikus változás esetén $\dot{a}$ kicsi konstans, és rövid időre integrálva az előbbi egyenletet kapjuk, hogy:

$$\Delta E = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \right| \Psi \right\rangle \Delta a. \tag{2.86}$$

Ha a vizsgált rendszer mikrokanonikus sokasággal írható le, akkor az előbb bevezetett általánosított erő ($\partial E_k/\partial a = -A_k$) várható értéke felírható a különböző energiákra vett statisztikus átlagként:

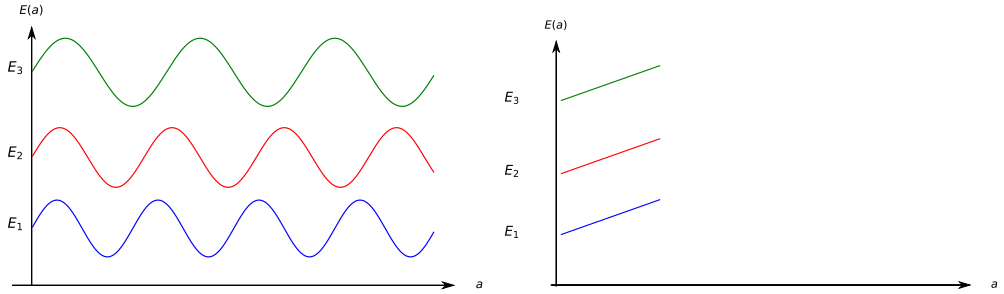
$$\langle A \rangle = \langle A_k \rangle = -\left\langle \frac{\partial E_k}{\partial a} \right\rangle. \tag{2.87}$$

Az energia megváltozásához pedig egy átlagos erőt kell kifejtenünk:

$$\Delta E = \left\langle \frac{\partial E}{\partial a} \right\rangle \Delta a = -\langle A \rangle \Delta a. \tag{2.88}$$

Fontos, hogy ez az eredmény csak lassú változásokra igaz, gyors változások esetén az időfüggő Schrödinger-egyenletet kellene megoldanunk. Ha a termodinamikára gondolunk, ebben az eredményben semmi meglepő nincs, ezt hívtuk kvázisztatikus folyamatnak, azonban ezt most a kvantummechanikára alapozva kaptuk meg.

Most pedig átlépünk a statisztikus fizika világába, és megnézzük, hogy ebben a tárgyalásmódban hogyan fogalmazható meg az adiabatikus tétel (2.13. ábra).



(a) Lassan, periodikusan változó „a” paraméter.

(b) Fix irányú erő esetén az összes energiaszint mehet felfelé.

2.13. ábra. Energiaszintek függése az „a” paramétertől.

Bevezetésre került már a $j(E, a)$ függvény, ami definíció szerint egy adott energiánál alacsonyabb energiákhoz tartozó állapotok számát adja meg. Az a kérdés most, hogy ha megváltoztatjuk egy kicsit a rendszer energiáját és az a paramétert is, akkor mi történik, azaz $j(E+\Delta E, a+\Delta a)$ hogyan adható meg? Ne feledkezzünk meg arról, hogy nagyon sok energiaszintünk van, amik szinte folytonosan összefolynak (hiszen $\delta E \sim \hbar/\delta t$). Mivel az állapotok sűrűn vannak, ezért egy könnyített gondolatmenetet alkalmazhatunk: a $j(E, a)$ függvényt megadhatjuk az $E_N(a)$ energia segítségével, ahol $E_N(a)$ a vizsgálni kívánt energiához legközelebbi sajátenergia:

$$j(E, a) = \#\{E_k(a) \leq E_N(a)\} = N. \tag{2.89}$$

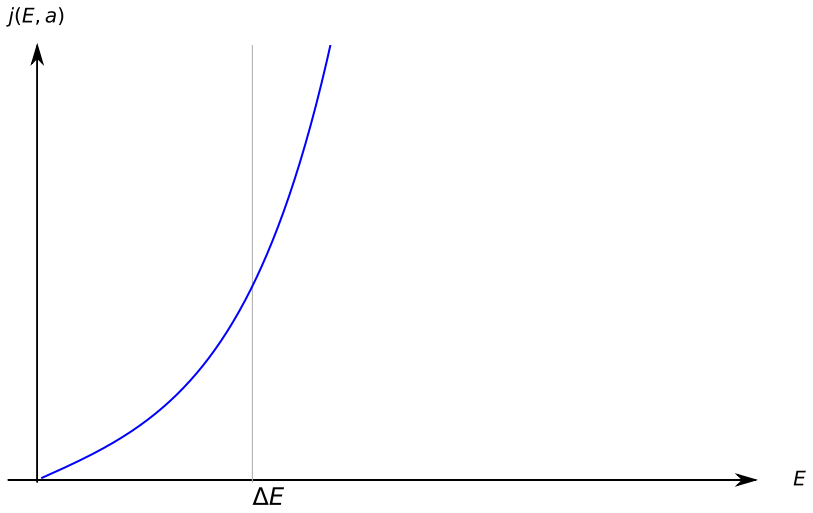
Ha megváltoztatjuk az energiát és az a paramétert is egy kicsit, az állapotok száma a következő módon adható meg:

$$j(E + \Delta E, a + \Delta a) = \#\{E_k(a + \Delta a) \leq \underbrace{E + \Delta E}_{E_N(a+\Delta a)}\} = N. \tag{2.90}$$

Az utolsó egyenlőségnek feltétele, hogy E és a változtatását megfelelő módon össze kell hangolni. Ekkor elérhető, hogy az állapotok száma ne változzék, így igaz lesz a következő összefüggés is:

$$j(E + \Delta E, a + \Delta a) = j(E, a). \tag{2.91}$$

Most gondoljuk át, hogyan fog ez működni abban az esetben, amikor az állapotok száma nagyon nagy. Ehhez tekintsük a $j(E, a)$ függvényt, ami az energia változásával gigantikus mértékben növekszik (2.14. ábra). Az energia megváltozása az a paraméter kis megváltozása



2.14. ábra. Az állapotok száma az energia növekedésével jelentősen megnő.

esetén:

$$\Delta E = E_N(a + \Delta a) - E_N(a) \approx \frac{\partial E_N}{\partial a}\Delta a \approx \left\langle \frac{\partial E}{\partial a} \right\rangle \Delta a, \tag{2.92}$$

ahol az utolsó egyenlőségnél felhasználtuk, hogy az aktuális energia környékén sokkal több állapot van, mint az az alatti energiákon. Válasszuk meg a ΔE energiát a következő módon:

$$\Delta E = \left\langle \frac{\partial E}{\partial a} \right\rangle \Delta a = -\langle A \rangle \Delta a, \tag{2.93}$$

ekkor a $j(E+\Delta E, a+\Delta a) = j(E, a)$ egyenlőség teljesülni fog. Ezt nevezzük a *statisztikus fizika adiabatikus tételének*. Nézzük meg mi történik az entrópiával az energia és az a paraméter kis megváltozása esetén:

$$S(E + \Delta E, a + \Delta a) = k_B \ln\Big(j(E + \Delta E, a + \Delta a)\Big) = k_B \ln\Big(j(E, a)\Big) = S(E, a). \tag{2.94}$$

Tehát az entrópia nem változik meg. Mit jelent ez?

$$S(E, a) + \frac{\partial S}{\partial E}\Delta E + \frac{\partial S}{\partial a}\Delta a = S(E, a) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T}\Delta E + \frac{\partial S}{\partial a}\Delta a = 0, \tag{2.95}$$

azaz:

$$\frac{\partial S}{\partial a}\Delta a = \frac{1}{T}\langle A \rangle \Delta a. \tag{2.96}$$

A termodinamikából jól ismert összefüggést kaptunk:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\langle A \rangle}{T}. \tag{2.97}$$

Mi történik akkor, ha a rendszernek több paramétere is van, és azokat lassan változtatjuk? Legyen a Hamilton-operátor $\mathcal{H}(a_1, ..., a_n)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{H}(a_1, ..., a_n) = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}\dot{a}_i, \tag{2.98}$$

az energia megváltozása pedig az előzőekhez hasonlóan:

$$\Delta E = \sum_i \left\langle \frac{\partial E_k}{\partial a_i} \right\rangle \Delta a_i = -\sum_i \langle A_i \rangle \Delta a_i. \tag{2.99}$$

Vizsgáljuk meg ebben az esetben is az entrópia megváltozására vonatkozó relációt:

$$\frac{\partial S}{\partial E}\Delta E + \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i}\Delta a_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i \left(-\frac{1}{T}\langle A_i \rangle + \frac{\partial S}{\partial a_i} \right) \Delta a_i = 0, \tag{2.100}$$

azaz:

$$\frac{1}{T}\langle A_i \rangle = \frac{\partial S}{\partial a_i}. \tag{2.101}$$

Ezeket a termodinamikában termodinamikai erőknek és a hozzájuk konjugált mennyiségeknek neveztük.

Lépjünk most tovább: minden lehetséges energiához tartozzon P_k valószínűség:

$$\langle A \rangle = -\sum_k \frac{\partial E_k}{\partial a} P_k = -\frac{\partial}{\partial a}\sum_k E_k P_k = -\frac{\partial}{\partial a}E \quad \Rightarrow \quad \langle A_i \rangle = -\frac{\partial E}{\partial a_i}, \tag{2.102}$$

és tekintsük most teljesen általánosan az entrópia megváltozását:

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S}{\partial E}\mathrm{d}E + \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i}\mathrm{d}a_i = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \sum_i \frac{\langle A_i \rangle}{T}\mathrm{d}a_i. \tag{2.103}$$

Azonban az utolsó kifejezés már nem csak akkor igaz, ha állandó az állapotszám, hanem annak megváltozása esetén is. Némi átrendezés után pedig megkapjuk a termodinamika első főtételét kifejező relációt:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - \sum_i \langle A_i \rangle \mathrm{d}a_i. \tag{2.104}$$

Tekintsük most a következő klasszikus problémát: adott egy rendszer E energiája, valamint egy a paraméter. Ekkor az állapotok száma:

$$j(E, a) = \frac{1}{h^d} \int\limits_{\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\leq E} \mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q} = \int\limits_{\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\leq E} \mathrm{d}\Gamma. \tag{2.105}$$

A gondolatmenet megegyezik az eddigivel: lassan változtatjuk a rendszer a paraméterét, és vizsgáljuk a rendszert. Azonban most az előbbi „szellemi köröket" kihagyjuk, és rögtön a lényegre térünk: keressük azt az energiaváltozást, és az a paraméternek a hozzá tartozó megváltozását, aminél az állapotok száma (entrópia) nem változik. Az állapotok száma az energia és a paraméter kis megváltozása esetén:

$$j(E + \Delta E, a + \Delta a) = \frac{1}{h^d} \int\limits_{\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a+\Delta a)\leq E+\Delta E} \mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}. \tag{2.106}$$

Vegyük észre, hogy az állapotok számát megadó integrál az alábbi alakban írható mindkét esetben:

$$j(E,a) = \frac{1}{h^d}\int \Theta\Big(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\Big)\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}, \tag{2.107}$$

ahol Θ a Heaviside-féle lépcsőfüggvény. Továbbá:

$$\begin{aligned} j(E+\Delta E, a+\Delta a) &= \frac{1}{h^d}\int \Theta\Big(E+\Delta E - \mathcal{H}\Big(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a+\Delta a\Big)\Big)\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q} = \\ &= \frac{1}{h^d}\int \Theta\left(E+\Delta E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a) - \frac{\partial\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)}{\partial a}\Delta a + ...\right)\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} \end{aligned} \tag{2.108}$$

Ismert, hogy $\Theta(x+\delta x) = \Theta(x) + \Theta'(x)\delta x + ... = \Theta(x) + \delta(x)\delta x + ...$, ahol $\delta(x)$ a Dirac-delta disztribúció. Ezt felhasználva tovább alakíthatjuk az előbbi integrált:

$$\begin{aligned} j(E+\Delta E, a+\Delta a) = &\overbrace{\frac{1}{h^d}\int \Theta\Big(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\Big)\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}}^{j(E,a)} + \\ &+ \frac{1}{h^d}\int \delta\Big(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\Big)\left[\Delta E - \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial a}\Delta a\right]\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q} \end{aligned} \tag{2.109}$$

Ebből pedig láthatjuk, hogy a feltétel mely biztosítja, hogy a $j(E,a)$=$j(E+\Delta E, a+\Delta a)$ reláció teljesüljön:

$$0 = \Delta E\int \delta\Big(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\Big)\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} - \Delta a\int \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial a}\delta\Big(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a)\Big)\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} \tag{2.110}$$

Az első integrál értéke éppen $\partial j/\partial E \equiv \Omega(E)$, a fázistérben való megtalálási valószínűség pedig $f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},E) = \delta\Big(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})\Big)/\Omega(E)$ (a klasszikus fizikában épp ez felel meg a mikrokanonikus eloszlásnak). Ebből következőleg az előbbi feltétel az alábbi alakra hozható:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta a \cdot \frac{\displaystyle\int \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial a}\delta(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a))\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\displaystyle\int \delta(E - \mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},a))\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}} = \\ &= \Delta a\int \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial a}f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},E)\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \Delta a\left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial a}\right\rangle_{m.c.}, \end{aligned} \tag{2.111}$$

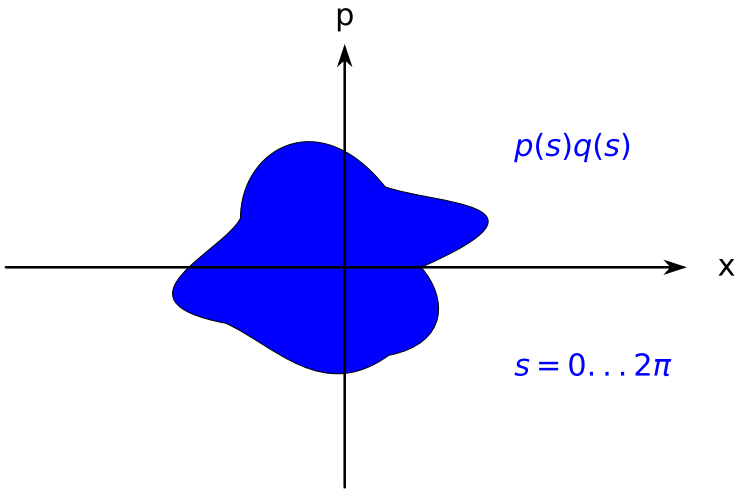
ahol $\langle\,.\,\rangle_{\mathrm{m.c.}}$ a mikrokanonikus átlagot jelöli.

Példa: 1D-s rendszer: Most az adiabatikus tétel alkalmazására nézünk egy példát. Tekintsünk egy 1 dimenziós rendszert. Az állapotok száma:

$$j(E,a) = 2\cdot\int_{q_1}^{q_2} p(q)\mathrm{d}q = \oint p\mathrm{d}q = \int_0^{2\pi} p(s)\dot{q}(s)\mathrm{d}s. \tag{2.112}$$

Ezt láthatjuk a fázistérben a 2.15. ábrán. Az adiabatikus tétel szerint ha lassan változtatjuk a mennyiségeinket, akkor az előbbi kifejezés nem fog változni az időben, azaz $\mathrm{d}j/\mathrm{d}t \approx 0$. Például egy harmonikus oszcillátor esetén:

$$j(E) = \pi\cdot\sqrt{2mE}\cdot\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{\omega} = E(a)T_p(a), \tag{2.113}$$



2.15. ábra. Egy dimenziós rendszer a fázistérben az „s” paraméter függvényében.

ahol T_p jelöli a periódusidőt. Ha például a periódusidőt lassan változtatjuk, akkor az előbbi szorzat konstans marad végig:

$$\frac{1}{2}m\frac{(2\pi)^2}{T_p^2}x_{\max}^2 T_p = \text{const.} \tag{2.114}$$

Lassú változtatás esetén $x_{\max}^2 \sim T_p$.

Szorgalmi feladat: egy matematikai inga frekvenciája hogyan változik, ha lassan rövidítem a fonal hosszát?

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + mgl\cos(\varphi). \tag{2.115}$$

2.7. Gibbs-paradoxon

Ebben a fejezetben a Gibbs-paradoxont járjuk kicsit körül. Korábban már láttuk, hogy egy rendszer állapotainak számát az alábbi módon definiálhatjuk:

$$j(E) = \frac{1}{N!\,h^d}\int\limits_{\mathcal{H}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\le E} \mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}, \tag{2.116}$$

ahol az $1/N!$ szorzófaktor – a kvantummechanikának megfelelően – a részecskék megkülönböztethetetlensége miatt lép fel. Azt, hogy a klasszikus kép nem teljes, már a kvantummechanika elveinek figyelembevétele nélkül is sejteni lehet. Ugyanis, ha klasszikusan számolunk, akkor az ideális gáz állapotainak számát az alábbi módon adhatjuk meg:

$$j_{\mathrm{kl}}(E) = \frac{1}{h^d}\int\limits_{\mathcal{H}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\le E} \mathrm{d}\boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{q} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}(2mE)^{3N/2}\frac{V^N}{h^{3N}}. \tag{2.117}$$

A Stirling-formula szerint

$$\ln(N!) \approx N\ln N - N, \tag{2.118}$$

tehát

$$\ln\left(\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)\right) \approx \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2}. \tag{2.119}$$

Ennek segítségével klasszikusan az állapotok számát az alábbi alakban közelíthetjük:

$$\ln j_{\mathrm{kl}}(E,N,V) = \frac{3N}{2}\ln\pi - \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2}\ln\left(2mE\right) + N\ln V - 3N\ln h. \tag{2.120}$$

Az előbbi kifejezést tovább alakíthatjuk:

$$\ln j_{\mathrm{kl}}(E,N,V) = N\left\{\frac{3}{2}\ln\pi - 3\ln h + \frac{3}{2}\ln(2m) + \frac{3}{2}\ln E - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3}{2} + \ln V\right\}, \tag{2.121}$$

azaz:

$$\ln j_{\mathrm{kl}}(E,N,V) = N\left\{\frac{3}{2}\ln\pi - 3\ln h + \frac{3}{2}\ln(2m) - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{3}{2}\right) + \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{E}{N}\right) + \ln V\right\}. \tag{2.122}$$

Korábban már láttuk, hogy $\ln j(E,N,V)$ egy konstans szorzófaktor erejéig az entrópiával azonosítható. Ekkor azonban extenzív mennyiségről lévén szó, teljesülnie kell az alábbi feltételnek:

$$S(E,N,V) = N\tilde{S}\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right), \tag{2.123}$$

ezt azonban klasszikus esetben a térfogati tag nem teljesíti, hiszen például:

$$S_{\mathrm{kl}}(2N,2E,2V) = N\left\{\ldots\ln(2V)\right\} = \left\{\ln 2 + \ln V\right\}N. \tag{2.124}$$

Beszélhetünk olyanról is, hogy keverési entrópia: ha két különböző gázt összeöntünk, akkor hő keletkezik. Azonban ha azonosakat öntünk össze, akkor nem történik semmi. Ezt a jelenséget is csak a kvantummechanika tudja megmagyarázni. A kvantummechanika tehát makroszkopikus szinten is befolyásolja azt, hogy milyen lesz a rendszer entrópiája, azaz milyen termodinamikai tulajdonságokkal fog a vizsgált rendszer rendelkezni. Amennyiben a kvantummechanika elveit követve végezzük számításainkat, akkor nem jelentenek külön állapotokat azok az esetek, amikor két kvantumszámot felcserélünk. Ezért a klasszikus és a kvantummechanikai állapotok száma közötti összefüggés:

$$j_{\mathrm{QM}}(E) = \frac{1}{N!}j_{\mathrm{kl}}(E), \tag{2.125}$$

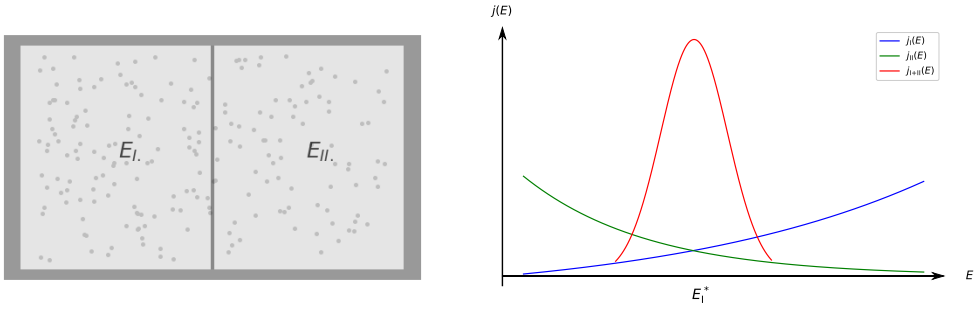
tehát

$$\begin{aligned}\ln j_{\mathrm{QM}} &\approx \ln j_{\mathrm{kl}}(E) - N\ln N + N = \\ &= N\left\{1 + \frac{3}{2}\ln\pi - 3\ln h + \frac{3}{2}\ln(2m) - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{3}{2}\right) + \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{E}{N}\right) + \ln\left(\frac{V}{N}\right)\right\}.\end{aligned} \tag{2.126}$$

Az így kapott kifejezés már tudja az entrópia extenzivitását, feloldottuk a paradoxont. Most folytatjuk tovább az egyensúlyi feltételeket.

2.8. Boltzmann-eloszlás

Ezután a két rövid kitérő fejezet után térjünk vissza az egyensúlyi feltételek vizsgálatára. Tekintsünk egy szűk energiatartományt E és $E + \delta E$ között. Ezen a tartományon az összes állapot azonos valószínűséggel forduljon elő (mikrokanonikus sokaság). A vizsgált folyamat ugyanaz, mint korábban is: veszünk két részrendszert, az egyiknek E_{I}, a másiknak E_{II} energiája van. A két rendszer között az energia áramlását megengedve a kettő együtt kialakít egy maximális állapotszámot, ebben az esetben az I-es rendszer energiája E_{I}^* (2.16. ábra). Az



(a) Két egymástól elzárt rendszer. **(b)** Állapotok száma.

2.16. ábra. Hőtartály, benne két részrendszerrel.

egyensúlyi pont körül a teljes rendszer állapotainak számát egy Gauss-eloszlás írja le:

$$j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}}) \sim \exp\left\{-\frac{(E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{I}}^*)^2}{2\sigma_E^2}\right\}. \tag{2.127}$$

Az egyensúlyi feltételt felhasználva elvégezhetjük a sorfejtést a maximum körül:

$$\begin{aligned}\ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) + \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}}) \approx \ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*) + \ln j_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*) + \\ + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial {E_{\mathrm{I}}}^2}\Big(\ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) + \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})\Big)(E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{I}}^*)^2 + \ldots,\end{aligned} \tag{2.128}$$

amiből az energia szórására a következő összefüggés adódik:

$$\frac{1}{\sigma_E^2} = -\frac{\partial^2}{\partial {E_{\mathrm{I}}}^2}\Big(\ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) + \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})\Big)\Big|_{E_{\mathrm{I}}=E_{\mathrm{I}}^*}. \tag{2.129}$$

Felhasználva az entrópia, energia és az állapotok számára vonatkozó összefüggéseket, a szórást tovább alakíthatjuk:

$$S = k_B \ln j \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln j_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}} = \frac{1}{k_B T} \quad \text{és} \quad \frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{I}}} = \frac{1}{k_B T}. \tag{2.130}$$

Deriváljuk ezt le még egyszer E_{I} szerint:

$$-\frac{1}{k_B T^2}\underbrace{\frac{\partial T}{\partial E_{\mathrm{I}}}}_{1/C_{\mathrm{I}}} - \frac{1}{k_B T^2}\underbrace{\frac{\partial T}{\partial E_{\mathrm{II}}}}_{1/C_{\mathrm{II}}}, \tag{2.131}$$

hiszen $C_V = \partial E/\partial T$. Ez alapján a $j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})$ görbe kiszélesedése:

$$\frac{1}{\sigma_E^2} = \frac{1}{k_B T^2}\frac{1}{C}, \quad \text{ahol} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{C_{\mathrm{II}}}, \tag{2.132}$$

azaz a szórásnégyzet:

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 C = \left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle. \tag{2.133}$$

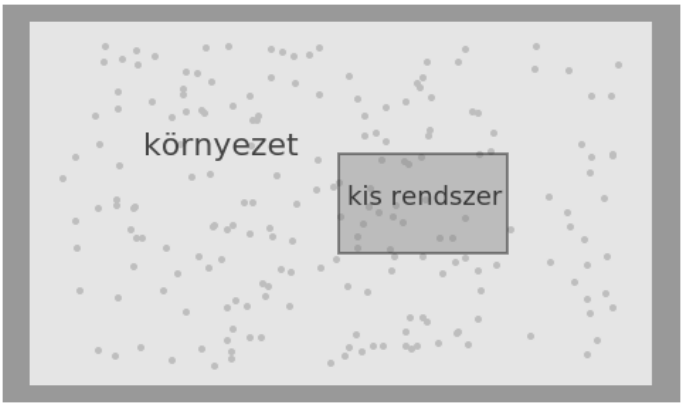
Ideális gáz esetén:

$$C = \frac{\partial(\frac{3}{2}N k_B T)}{\partial T} = \frac{3}{2}N k_B \tag{2.134}$$

$$\sigma_E^2 \sim N \cdot k_B T^2 \underbrace{\frac{C}{N}}_{\text{const.}} \tag{2.135}$$

$$\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2.136}$$

Általában azt célszerű kiszámolni, hogy hogyan viselkedik egy rendszer egy adott hőmérsékleten, hiszen azt a (külső) környezet már definiálja. Éljünk azzal a feltételezéssel, hogy a mi rendszerünk nagyon kicsi a környezethez képest (2.17. ábra), így a kölcsönhatás során a környezet tulajdonságai nem változnak meg. Újra az eddig megszokott módon tekintsünk két



2.17. ábra. Vizsgált rendszer és a nála sokkal nagyon környezet.

alrendszert, azonban most a II. rendszer szerepét a környezet játsza. A környezetet szokás hőtartálynak is nevezni. Mivel a $j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}})$ szorzatban a második tényező nagyon nagy, és nem változik meg számottevően az egyensúly kialakulása során, így a szorzat arányos lesz annak a valószínűségével, hogy az I-es rendszer E_{I} energiát vesz fel:

$$P(E_{\mathrm{I}}) \sim j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})J_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}}). \tag{2.137}$$

Mi fog megváltozni a korábbiakhoz képest akkor, ha nagy a II-es rendszer? Vegyük az előző logaritmusát:

$$\ln P(E_{\mathrm{I}}) \sim \ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) + \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}}). \tag{2.138}$$

Ha az egyik rendszer nagy, akkor az abban lévő állapotok száma még gigantikusan sokkal több:

$$\ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) \ll \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}}), \tag{2.139}$$

tehát az előzőt közelíthetjük a következőképp:

$$\ln P(E_{\mathrm{I}}) \sim \ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) + \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}}) \approx \ln j_{\mathrm{II}}(E) - \underbrace{\frac{\partial}{\partial E}\ln j_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})}_{1/k_BT}\cdot E_{\mathrm{I}} + \dots. \tag{2.140}$$

Ebből

$$\ln P(E_{\mathrm{I}}) \approx \text{const.} - \frac{1}{k_BT}E_{\mathrm{I}} + \dots, \tag{2.141}$$

amiből kapjuk a Boltzmann-eloszlást:

$$P(E_{\mathrm{I}}) \sim \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{I}}}{k_BT}\right). \tag{2.142}$$

Ezt még le kell normálni is:

$$P(E_{\mathrm{I}}) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{I}}}{k_B T}\right), \tag{2.143}$$

ahol

$$Z = \sum_{E_{\mathrm{I}}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{I}}}{k_B T}\right) = \sum_{n} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \overset{\text{klasszikus}}{=} \int_0^\infty \Omega(E)\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)\mathrm{d}E, \tag{2.144}$$

és Z neve állapotösszeg[8] (ez az összes állapotán fut a rendszernek) vagy partíciós függvény. Ha ezt diszkretizáljuk, akkor $\Omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n)$, tehát visszaadja az előzőt. Az energia várható értéke:

$$\langle E\rangle = \sum_i E_i P(E_i) = \sum_i E_i \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i} = -\sum_i \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta} e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}, \tag{2.145}$$

ahol bevezettük a $\beta \equiv 1/k_B T$ jelölést, melyet a későbbiekben is széleskörűen fogunk alkalmazni. Megkaphatjuk tehát az energiát, ha ismerjük az állapotösszeget. Ha visszagondolunk megint az adiabatika világára, és szeretnénk valamelyik A mennyiség várható értékét kiszámolni, akkor:

$$\langle A\rangle = \sum_i A_i P(E_i). \tag{2.146}$$

Korábban már láttuk, hogy:

$$A_i = -\frac{\partial E_i}{\partial a}, \tag{2.147}$$

például:

$$p_i = -\frac{\partial E_i}{\partial V}, \quad \text{ahol } p \text{ a nyomás.} \tag{2.148}$$

A nyomás várható értéke:

$$\langle p\rangle = \sum_i p_i P(E_i) = -\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V}\frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}. \tag{2.149}$$

A deriválást elvégezve:

$$\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} = -\beta \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i}, \tag{2.150}$$

azaz a nyomás várható értékére kapjuk, hogy:

$$\langle p\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\sum_i \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial}{\partial V} Z = k_B T \frac{\partial}{\partial V}\ln Z(\beta, V). \tag{2.151}$$

Hasonlóan általánosan:

$$\langle A\rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial a}\ln Z(\beta, a) \tag{2.152}$$

A termodinamikából ismert (állandó részecskeszám mellett), hogy:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}E}{T} + \frac{p}{V}\mathrm{d}V \tag{2.153}$$

[8] Ez az állapotösszeg a későbbiekben hasznos lesz, mert sok mindent ki lehet számolni belőle.

Állítólag Plancktól származik az alábbi gondolatmenet. Legyenek rendszereink, melyek rendre $E_1, E_2, \ldots, E_N$ energiával és $N_1, N_2, \ldots, N_n$ állapottal rendelkeznek (összesen E és N). Levezetjük most egy másféle módszerrel a Boltzmann-eloszlást.

$$E = \sum_i E_i N_i, \qquad N = \sum_i N_i, \qquad W = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_n!}, \tag{2.154}$$

ezutóbbi a multinomiális eloszlás.[9] Írjuk fel az entrópiát:

$$\begin{aligned} S = k_B \ln W &\approx k_B \left\{ N \ln N - N - \sum_i \left(N_i \ln N_i - N_i \right) \right\} \\ &= k_B N \left\{ \ln N - \sum_i \frac{N_i}{N} \ln N_i \right\} = -k_B N \sum_i \frac{N_i}{N} \ln \left(\frac{N_i}{N} \right). \end{aligned} \tag{2.155}$$

$$P_i = \frac{N_i}{N} \quad \Rightarrow \quad S = k_B N \underbrace{\sum_i -P_i \ln P_i}_{\text{Shannon-entrópia}}. \tag{2.156}$$

A Shannon-entrópia jellemzi az eloszlás információtartalmát. Az előbbi kifejezést kéne maximalizálnunk, melyhez van két mellékfeltételünk is:

$$\max_{\{N_i\}} \left\{ S(\{N_i\}) + \lambda_1 \sum_i E_i N_i + \lambda_2 \sum_i N_i \right\}, \tag{2.157}$$

ahol $\{N_i\}$ jelöli az állapotok számának halmazát, és itt a Lagrange-multiplikátoros rész jó úgy is, hogy nem rendeztük nullára a kényszereket. Ez ekvivalens azzal, hogy P_i függvényében kell maximalizálni (hiszen $P_i = N_i/N$), azaz:

$$\max_{\{P_i\}} k_B N \left\{ -\sum_i P_l \ln P_i + \lambda_1 \sum_i E_i P_i + \lambda_2 \sum_i P_i \right\}, \tag{2.158}$$

tehát

$$\frac{\partial}{\partial P_i} k_B N \left\{ -\sum_i P_i \ln P_i + \lambda_1 \sum_i E_i P_i + \lambda_2 \sum_i P_i \right\} \stackrel{!}{=} 0. \tag{2.159}$$

Ebből:

$$-\ln P_i - 1 + \lambda_1 E_i + \lambda_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad P_i = e^{-\lambda_1 E_i - \lambda_2 + 1}. \tag{2.160}$$

Továbbá mivel

$$\sum_i P_i = 1 \quad \Rightarrow \quad e^{\lambda_2 - 1} = \sum_i e^{\lambda_1 E_i} = Z(\lambda_1), \tag{2.161}$$

és

$$\sum_i P_i E_i = -\frac{\partial}{\partial \lambda_1} \ln Z(\lambda_1), \tag{2.162}$$

[9] A multinomiális eloszlás:

$$(a_1 + a_2 + \cdots + a_n)^N = \sum \frac{N!}{k_1!\, k_2! \ldots k_n!} a_1^{k_1} a_2^{k_2} \ldots a_n^{k_n}.$$

ezért látható, hogy $\lambda_1 \equiv \beta$, azaz megkaptuk a Boltzmann-eloszlást:

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}, \quad \text{ahol} \quad Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{2.163}$$

Ezt hívjuk **kanonikus sokaságnak**, amikor a Boltmann-faktorral arányos az E energiában való megtalálás valószínűsége. A rendszer entrópiája kifejezhető úgy, mint:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i, \qquad \sum_i P_i = 1, \qquad \langle E \rangle = \sum_i E_i P_i. \tag{2.164}$$

Írjuk most be ebbe az előbbi kifejezést:

$$S = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \Big(-\beta E_i - \ln Z(\beta) \Big), \tag{2.165}$$

ami tovább egyenlő::

$$S = \underbrace{k_B \beta}_{1/T} E + k_B \ln Z(\beta) = S(T, V, N), \tag{2.166}$$

itt most minden a hőmérséklettől függ a hőtartály miatt. Kis átalakítással:

$$TS = E + k_B T \ln Z(\beta) \quad \Rightarrow \quad -k_B T \ln Z(\beta) = E - TS \equiv F(T, V, \dots), \tag{2.167}$$

ezutóbbi pedig a már termodinamikából is ismert szabadenergia. A szabadenergia mindig minimalizálódik. Az állapotösszeget ezzel úgy is írhatjuk, hogy:

$$Z(\beta) = e^{-\beta F(\beta)}. \tag{2.168}$$

A korábbiakban már megállapítottuk, hogy:

$$E = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}. \tag{2.169}$$

Ez cselesen átírható:

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F(\beta)) = F(\beta) + \beta \frac{\partial F(\beta)}{\partial \beta} = F(T, \dots) + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F(T)}{\partial \left(\frac{1}{k_B T} \right)} = F(T) - \frac{1}{T} T^2 \frac{\partial F}{\partial T}. \tag{2.170}$$

Tehát:

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}, \quad F = E - TS \quad \Rightarrow \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{2.171}$$

Ha egyszer kiszámoljuk az állapotösszeget, abból megvan a szabad energia is, abból pedig mindenféle mennyiség levezethető. Nézzük meg még néhány kifejezését a kanonikus sokaságnak! Ha kvantummechanikailag nézzük a rendszert, akkor hogyan néz ki a $\hat{\varrho}$ sűrűségfüggvény, ami szerint átlagolni kell a kvantummechanikai mennyiségeket?

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}}. \tag{2.172}$$

Ez ugye energia-sajátállapotban azt adja, hogy:

$$\langle i | \, \hat{\varrho} \, | i \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad \text{és} \quad \langle i | \, \hat{\varrho} \, | j \rangle = 0, \quad \text{ha} \quad i \neq j. \tag{2.173}$$

Kanonikus sokaságban ez koordináta-reprezentációban kifejtve:

$$\varrho(x,x') = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'), \quad \text{ahol} \quad \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') = \delta(x-x'). \tag{2.174}$$

Hasonlóan lehetne impulzusreprezentációban is kifejteni ($\varphi_i(p)$ sajátfüggvények). Gyakran úgy is szokás ezt a koordináta-reprezentációs kifejtést írni, hogy:

$$\varrho(x,x') = \sum_i e^{\beta(F-E_i)} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'). \tag{2.175}$$

Képezzük az alábbi kifejezést:

$$e^{-\beta\mathcal{H}} \delta(x-x') = e^{-\beta\mathcal{H}} \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'). \tag{2.176}$$

Kvantummechanikában volt arról szó, hogy azok az állapotok ugyanazok, amikor csak a részecskéket permutáljuk. Sok dimenzióban adjuk meg a részecskék koordinátáit egy $\boldsymbol{q} = (x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, x^{(2)}, \ldots, z^{(N)})$-val. Ekkor az előző ezzel kifejezve:

$$e^{-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{q})} \delta(\boldsymbol{q} - \hat{P}\boldsymbol{q}'), \tag{2.177}$$

ahol $\hat{P}$ a permutációs operátor, ez cserélgeti a különböző részecskéket. Példaként nézzük meg három részecske esetén az egyes és kettes részecskét cserélő permutációs operátort:

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & 1 & & \\ \hline 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ \hline & & & & 1 & \\ & & & & & 1 \\ & & & & & \end{array}\right] \begin{array}{l} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{array} \tag{2.178}$$

Összesen általánosan $N!$ különböző permutáció lehet, lehet őket csoportelméletes jelölésmódban reprezentálni, mint:

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1, 2, \ldots, N \\ 2, 1, \ldots, N \end{pmatrix}, \tag{2.179}$$

ez szintén az első két részecskét cseréli meg. A megkülönböztethetetlenség miatt:

$$\hat{\varrho}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}') = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mathcal{H}} \frac{1}{N!} \sum_P \delta(\boldsymbol{q} - \hat{P}\boldsymbol{q}'). \tag{2.180}$$

Ez a kvantumstatisztikáknál fontos lesz, hogy figyelembe kell venni a permutációkat is.

Házi feladat: Az [1] könyvben nézzük meg, hogy hogyan néz ki $\hat{\varrho}(\hat{p}, \hat{q})$ Wigner-reprezentációban.

Klasszikusan a T hőmérséklet meghatározza az energiát. Az állapotösszeg:

$$Z = \frac{1}{h^d} \int \mathrm{d}\boldsymbol{q} \mathrm{d}\boldsymbol{p} e^{-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}, \tag{2.181}$$

a sűrűségmátrix pedig azonos részecskék esetében:

$$\hat{\varrho}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z} e^{-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}. \tag{2.182}$$

Ha többféle típusú azonos részecskénk van, akkor nyilván $\frac{1}{N_1!N_2!\ldots}$-vel kell osztani.

Ideális gáz:

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2. \tag{2.183}$$

Az állapotösszeg:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{q}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i p_i^2\right). \tag{2.184}$$

Mi történik itt a koordinátával? Elképzelhetjük úgy, hogy hozzáírunk a Hamiltonhoz egy potenciált (pl. fal):

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{q}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i p_i^2 - \beta U(\boldsymbol{q})\right), \tag{2.185}$$

ahol $U(\boldsymbol{q})$ a hozzáadott potenciál:

$$U(\boldsymbol{q}) = \begin{cases} 0, & \text{ha a dobozon belül vagyunk} \\ \infty, & \text{ha a dobozon kívül vagyunk.} \end{cases} \tag{2.186}$$

Az állapotösszeg továbbírva:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}V^N\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i p_i^2\right) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}V^N\left[\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_1\exp\left(-\frac{\beta}{2m}p_1^2\right)\right]^{3N}. \tag{2.187}$$

Az elvégzendő integrál egy Gauss-integrál[10], tehát az ideális gáz állapotösszege:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}V^N\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}. \tag{2.188}$$

Az ideális gáz energiája tehát:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\ldots\cdot\beta^{-3N/2}\right) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{3N}{2}\ln\beta\right) = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}Nk_BT. \tag{2.189}$$

A nyomás pedig:

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(\beta,V) = k_BT\frac{\partial}{\partial V}\ln\left(V^N\right) = \frac{k_BTN}{V} \quad \Rightarrow \quad pV = Nk_BT, \tag{2.190}$$

ami pont az ideális gáz állapotegyenlete. Az energia szórásnégyzete mikrokanonikus sokaságban arányos a fajhővel. Számoljuk ki most ezt a mennyiséget kanonikus sokaságban:

$$\sigma_E^2 = \left\langle (E-\langle E\rangle)^2\right\rangle = \left\langle E^2\right\rangle - \langle E\rangle^2. \tag{2.191}$$

[10] A Gauss-integrál:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

általánosan pedig ($n = 2k$, $k\in\mathbb{Z}$):

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x e^{-\alpha x^n}\ \overset{y\equiv\alpha x^n}{=}\ \frac{2}{n\alpha^{1/n}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}y y^{\frac{1}{n}-1}e^{-y} = \frac{2\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)}{n\alpha^{1/n}} = \frac{2\Gamma\left(1+\frac{1}{n}\right)}{\alpha^{1/n}}.$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta). \tag{2.192}$$

Az energia négyzetének várható értéke:

$$\left\langle E^2\right\rangle = \sum_i E_i^2 p_i = \sum_i E_i^2 \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} = \frac{1}{Z(\beta)}\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}. \tag{2.193}$$

$$\left\langle E^2\right\rangle = \frac{1}{Z(\beta)}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z(\beta)}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2} Z(\beta). \tag{2.194}$$

Azaz a szórásnégyzet:

$$\sigma_E^2 = \frac{Z''}{Z} - \frac{Z'^2}{Z^2} = \frac{ZZ'' - Z'^2}{Z^2}. \tag{2.195}$$

Itt a $Z' \equiv \partial Z(\beta)/\partial\beta$ jelölést alkalmaztuk. Nézzük meg trükkösen, hogy mire vezetne, ha az energiát deriválnánk még egyszer β szerint?

$$\frac{\partial E}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{Z'}{Z}\right) = -\left\{\frac{ZZ''}{Z^2} - \frac{Z'^2}{Z^2}\right\}, \tag{2.196}$$

azaz ezzel a szórásnégyzet:

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial}{\partial\beta}E = k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T}, \tag{2.197}$$

ahol felhasználtuk, hogy:

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \quad \Rightarrow \quad -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}. \tag{2.198}$$

Ennek nagyon örülünk, mert:

$$\sigma_E^2 = \left\langle E^2\right\rangle - \left\langle E\right\rangle^2 = k_B T^2 C_V > 0, \tag{2.199}$$

ez a stabilitás feltétele. Itt C_V még mindig az állandó térfogaton vett hőkapacitást jelöli.

A szabad energia másodrendig sorbafejtve tehát $\langle E\rangle$ körül:

$$F(E) = F(\langle E\rangle) + \frac{1}{2}\frac{(E - \langle E\rangle)^2}{k_B T^2 C_V}. \tag{2.200}$$

Mi a valószínűsége annak, hogy egy T hőmérsékletű rendszert E energiában találjuk?

$$e^{-\beta F(E)} \approx \exp\left(-\beta F(E(T)) - \frac{\beta}{2}\frac{(E - \langle E\rangle)^2}{k_B T^2 C_V}\right). \tag{2.201}$$

Tudjuk még továbbá, hogy:

$$C_V \propto N \quad \Rightarrow \quad \sigma_E \propto \sqrt{N}, \qquad \frac{\sigma_E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2.202}$$

2.9. Külső mágneses térbe helyezett rendszer

Helyezzük most a rendszerünket H külső mágneses térbe. Ha a mágnesezettség M,[11] akkor a szabadenergiához hozzájön még egy tag:

$$F = E - MH - TS, \quad \text{azaz} \quad F = F(H=0) - MH. \tag{2.203}$$

Tudjuk továbbá innen, hogy:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} k_B T \ln Z = -\frac{\partial}{\partial a} k_B T \ln Z, \tag{2.204}$$

ahol az utolsó egyenlőségnél használtuk a korábbi általános jelölést. A mágnesezettség négyzetének várható értéke:

$$\left\langle M^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial H^2} \ln Z(\beta, H). \tag{2.205}$$

A mágnesezettség szórásnégyzete:

$$\sigma_M^2 = \left\langle M^2 \right\rangle - \left\langle M \right\rangle^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial H^2} \ln Z - (k_B T)^2 \left(\frac{\partial}{\partial H} \ln Z \right)^2. \tag{2.206}$$

Mennyi egy tetszőleges A mennyiség szórásnégyzete?

$$\sigma_A^2 = \left\langle A \right\rangle^2 - \left\langle A \right\rangle^2. \tag{2.207}$$

Abból indulunk ki, hogy egy i-edik kvantumállapotban:

$$A_i = -\frac{\partial E_i(a)}{\partial a}. \tag{2.208}$$

Ezt kell a Boltzmann-eloszlás szerint kiátlagolni. A Boltzmann-eloszlás szerint egy ilyen i-edik állapot valószínűsége:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \qquad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \tag{2.209}$$

Ezzel a várható érték:

$$\left\langle A \right\rangle = \sum_i P_i A_i = -\sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \frac{\partial E_i}{\partial a} = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial a} \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{Z} = k_B T \frac{Z'}{Z} = k_B T \frac{\partial}{\partial a} \ln Z, \tag{2.210}$$

ahol felhasználtuk, hogy ha a Boltzmann-faktort a szerint deriváljuk:

$$\frac{\partial}{\partial a} e^{-\beta E_i} = -\beta \frac{\partial E_i}{\partial a} e^{-\beta E_i}. \tag{2.211}$$

Jöjjön most $\langle A^2 \rangle$:

$$\left\langle A^2 \right\rangle = \sum_i P_i A_i^2 = \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \left(\frac{\partial E_i}{\partial a} \right)^2. \tag{2.212}$$

Ehhez megint deriválunk a szerint:

$$\frac{\partial^2}{\partial a^2} e^{-\beta E_i} = -\beta \frac{\partial^2 E_i}{\partial a^2} e^{-\beta E_i} + \beta^2 \left(\frac{\partial E_i}{\partial a} \right)^2 e^{-\beta E_i}. \tag{2.213}$$

[11] Itt most végig úgy vesszük, hogy $\boldsymbol{H}$ és $\boldsymbol{M}$ azonos irányúak, lehetne persze általánosan is kezelni.

Ezzel:

$$\left\langle A^2 \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \left\{ \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial a^2} e^{-\beta E_i} + \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 E_i}{\partial a^2} e^{-\beta E_i} \right\} = (k_B T)^2 \frac{Z''}{Z} - k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle . \tag{2.214}$$

A szórásnégyzet:

$$\begin{aligned} \sigma_A^2 = \left\langle A^2 \right\rangle - \left\langle A \right\rangle^2 = (k_B T)^2 \frac{Z''}{Z} - k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle - (k_B T)^2 \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 = \\ = (k_B T)^2 \cdot \left(\frac{Z''Z - Z'^2}{Z^2} \right) - k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle . \end{aligned} \tag{2.215}$$

Mivel

$$(\ln Z)'' = \left(\frac{Z'}{Z} \right)' = \frac{Z''}{Z} - \frac{Z'Z'}{Z^2}, \tag{2.216}$$

ezért teljesen általánosan a szórásnégyzet:

$$\sigma_A^2 = \left\langle A^2 \right\rangle - \left\langle A \right\rangle^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial a^2} \ln Z - k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle = k_B T \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial a} - k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle . \tag{2.217}$$

Ha felhasználjuk, hogy:

$$E_i(a) = E_i(0) - A_i a + \mathcal{O}(a^2), \tag{2.218}$$

tehát nincs a^2-es tag (csak lineáris csatolás van), akkor:

$$\sigma_A^2 \approx k_B T \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial a} \approx k_B T \chi_A. \tag{2.219}$$

Itt χ_A-t hívhatjuk általánosított szuszceptibilitásnak. „A fajhő igazából egy hőmérséklet szuszceptibilitás."

Vizsgáljuk meg, hogy a szabadenergia hol veszi fel a minimumát? Jelölje a minimumhelyet E^*:

$$F(E) = E - TS(E) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F(E^*)}{\partial E} = 1 - T \frac{\partial S}{\partial E} \stackrel{!}{=} 0. \tag{2.220}$$

Ez ugye azért is jó, mert itt az entrópia meg maximalizálódik. Az előzőt átrendezve kapjuk:

$$\frac{\partial S(E^*)}{\partial E} = \frac{1}{T}. \tag{2.221}$$

Ha a szabadenergiát E^* körül másodrendig sorbafejtjük:

$$\min_E F(E) \approx F(E^*) + \frac{1}{2} \frac{(E - E^*)^2}{C_V T}, \tag{2.222}$$

ahol felhasználtuk, hogy a szabadenergiát kétszer deriválva az energia szerint:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial E^2} = -T \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -T \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{1}{\partial E / \partial T} = \frac{1}{C_V T}. \tag{2.223}$$

Ha van külső mágnesség is:

$$\min_M F(M) = F_0(M) - MH, \tag{2.224}$$

azaz a szélsőérték feltétele:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = \frac{\partial F_0}{\partial M} - H \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad M^* \quad \text{a minimumhely, továbbá} \quad \left. \frac{\partial F_0}{\partial M} \right|_{M=M^*} = H. \tag{2.225}$$

A szabadenergia M^* körül sorbafejthető:

$$F(M) \approx F(M^*) + \frac{1}{2\chi k_B T}(M - M^*)^2, \quad \text{ahol} \quad \frac{\partial M}{\partial H} = \chi, \tag{2.226}$$

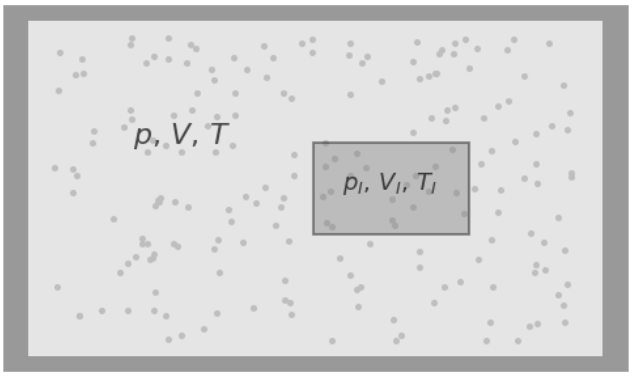
neve pedig mágneses szuszceptibilitás. A stabilitáshoz a fajhőnek és a mágneses szuszceptibilitásnak is pozitív mennyiségeknek kell lenniük. Ha most a szabadenergia térfogatfüggését figyeljük, akkor a kompresszibilitás (κ) jelenik meg:

$$F(V) \approx F(V^*) + \frac{1}{2\kappa k_B T}(V - V^*)^2. \tag{2.227}$$

Ha a kompesszibilitás negatív, akkor nem lehet egyensúly, összeomlik a rendszer.

2.10. T-p sokaság

Praktikusabb a Boltzmann-eloszlással számolni mikrokanonikus sokaság helyett, mert így egyből a hőmérséklet függvényében kapjuk meg a dolgokat. Nézzük meg, mit kell tenni, ha azt szeretnénk, hogy más mennyiségtől való függés szerepeljen az összefüggéseinkben. Legyen most például a nyomásfüggés, mert a laborban ez a mennyiség állítható be; szeretnénk áttérni intenzív mennyiségekre (ebben az esetben a térfogat helyett). A hőmérsékletnél és itt is az az elképzelés, hogy van a világ, ami egy óriási hőtartály, amelynél most adott a hőmérséklet és a nyomás is. Legyen ebben egy kis rendszer, aminek az energiája és térfogata is annak függvénye, hogy mi a külső hőmérséklet és nyomás (2.18. ábra).



2.18. ábra. Hőtartály, benne egy kis rendszer; a környezet nyomása állítható.

Most egy a korábbihoz hasonló levezetést fogunk megcsinálni, aminek a (2.40). egyenlet volt az eredménye, azaz egyensúlyban:

$$\frac{\partial \ln j_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}}. \tag{2.228}$$

Most ehhez hasonlóan, mivel a nyomást vizsgáljuk:

$$\frac{\partial \ln j_{\mathrm{I}}}{\partial V_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial V_{\mathrm{II}}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S_{\mathrm{I}}}{\partial V_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial S_{\mathrm{II}}}{\partial V_{\mathrm{II}}}, \tag{2.229}$$

ezeket ismertük már a termodinamikából is. Tudjuk továbbá (2.72). egyenlet alapján, hogy:

$$\frac{\partial S(E,V)}{\partial V} = \frac{p}{T}. \tag{2.230}$$

Mivel ez egy kicsi alrendszer, ezért amikor megnézzük, hogy az állapotok számának hol van maximuma, akkor felhasználjuk, hogy $j_{\mathrm{I}} \ll j_{\mathrm{II}}$.

$$\ln j_{\mathrm{II}}(V - V_{\mathrm{I}}) \approx \ln j_{\mathrm{II}}(V) - \underbrace{\frac{\partial}{\partial V} \ln j_{\mathrm{II}}(V)}_{\frac{\partial S(V\dots)}{\partial (k_B V)} = \frac{p}{k_B T}} \cdot V_{\mathrm{I}} + \mathcal{O}(V_{\mathrm{I}}^2). \tag{2.231}$$

Az összes állapotok számából:

$$\ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, V_{\mathrm{I}}) + \ln j_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}, V - V_{\mathrm{I}}) \approx \ln j_{\mathrm{II}}(E, V) - \frac{E_{\mathrm{I}}}{k_B T} - \frac{p V_{\mathrm{I}}}{k_B T}. \tag{2.232}$$

Ebből a valószínűség:

$$P_i \approx \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T} - \frac{p}{k_B T} V_i\right). \tag{2.233}$$

Lenormálva:

$$P_i = \frac{1}{Y(T,p)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T} - \frac{p}{k_B T} V_i\right) \quad \Rightarrow \quad Y(T,p) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T} - \frac{p}{k_B T} V_i\right). \tag{2.234}$$

Összegezzük az eddigieket:

- Mikrokanonikus sokaság: az állapotok egyenlő valószínűségűek.
- Boltzmann-eloszlás $\rightarrow$ kanonikus sokaság.
- Ez pedig a $T{-}p$ sokaság (mert a T és p adott) $\rightarrow$ $T{-}p$ eloszlás. Az ehhez tartozó termodinamikai potenciált Gibbs-féle szabadenergiának nevezzük, egyensúlyban ennek lesz minimuma.

$$Y = e^{-\beta G(T,P,\dots)} \quad \Rightarrow \quad G = -k_B T \ln Y. \tag{2.235}$$

A Gibbs-féle szabadenergia minimalizálódik:

$$G(V) = F(V) + pV \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial G}{\partial V} \stackrel{!}{=} 0 = \frac{\partial F}{\partial V} + p \quad \Rightarrow \quad p = -\frac{\partial F(V^*)}{\partial V}, \tag{2.236}$$

azaz láthatjuk, hogy ez egy Legendre-transzformáció.[12]

Mi történik akkor, ha a rendszerek részecskéket is tudnak cserélni? Korábban csak egy hőszigetelő dugattyút vizsgáltunk, ahol a részecskék nem vándoroltak át. Most a fal legyen porózus, azaz menjenek át rajta a részecskék is. Az egyik oldalon legyen E_{I} energia és N_{I} részecskeszám, a másikon E_{II} és N_{II}, úgy, hogy $E_{\mathrm{I}}{+}E_{\mathrm{II}}{=}E$ és $N_{\mathrm{I}}{+}N_{\mathrm{II}}{=}N$ (2.19. ábra).

Egyensúlynál az állapotok száma maximalizálódik:

$$\max_{E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}} j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}) \cdot j_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}, N - N_{\mathrm{I}}). \tag{2.237}$$

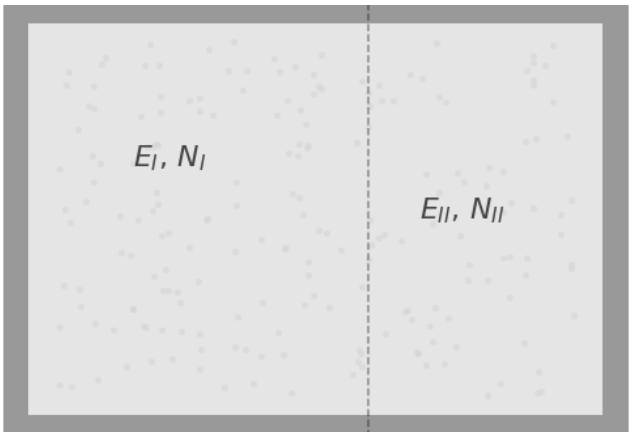
Tudjuk, hogy az egyensúlyhoz kell:

$$\frac{\partial \ln j_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}} = \frac{1}{k_B T}, \quad \frac{\partial \ln j_{\mathrm{I}}}{\partial N_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial N_{\mathrm{II}}} = ? \tag{2.238}$$

[12] Legendre-transzformáció $1D$-ben:

$$y = f'(x) \equiv y(x) \quad \Rightarrow \quad g(y) = x(y)y - f(x(y)),$$

ahol $x(y)^{-1} \equiv y(x)$. $g(y)$-t nevezzük $f(x)$ Legendre-transzformáltjának.



2.19. ábra. Porózus fallal elválasztott két részrendszer a hőtartályban.

Mivel egyenlő a második kifejezés?

$$S = k_B \ln j, \qquad \frac{\partial \ln j}{\partial N} = \frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu(E,V,N)}{k_B T(E,V,N)}, \tag{2.239}$$

ahol $\mu(E,V,N)$ a kémiai potenciál. Mivel egyensúly esetén $T_{\mathrm{I}} = T_{\mathrm{II}}$, ezért $\mu_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{II}}$, azaz a kémiai potenciálok is megegyeznek a két alrendszerben. Mielőtt áttérünk arra a sokaságra, ahol a kémiai potenciál is állandó, időzzünk el itt egy darabig, mert származtathatunk belőle néhány mennyiséget.
A termodinamika első főtétele értelmében:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, \quad (S,V,N) \text{ a változók, ez a „micro”.} \tag{2.240}$$

Ha áttérünk a szabadenergiára Legendre-transzformációval:[13]

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, \quad (T,V,N) \text{ a változók.} \tag{2.241}$$

Látható, hogy a kémiai potenciál:

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \mu = \frac{\partial F}{\partial N}, \quad (T,p,N) \text{ a változók.} \tag{2.242}$$

A Gibbs-féle szabadenergia:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu(T,p,N). \tag{2.243}$$

Azonban nem a kémiai potenciált, hanem az N-et szokás megmérni, tehát az összefüggésünkben is azt szeretnénk meghagyni. Ha a rendszer homogén, és T és p állandó, akkor N-nek extenzívnek kell lennie. A Gibbs-féle szabadenergiában csak egy extenzív mennyiség van, hiszen:

$$E(S,V,N) = TS - pV + \mu N, \quad F(T,V,N) = E - TS = -pV + \mu N, \tag{2.244}$$

azaz:

$$G(T,p,N) = F + pV = \mu(T,p)N \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu(T,p). \tag{2.245}$$

[13] Pongyolán fogalmazva mindig az történik a Legendre-transzformációnál, hogy annál a tagnál, melyben a Legendre-transzformációt végezzük a differenciálás a másik mennyiségre helyeződik át, illetve a tag kap egy negatív előjelet.

Ha különböző anyagok vannak összekeverve (k féle):

$$G(p,T,N_1,N_2,\dots,N_k) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i(T,p,\dots), \tag{2.246}$$

mely extenzív mennyiségektől nem, csak intenzív mennyiségektől függhet. Ha két anyagom van, akkor ezeknek van valamekkora koncentrációja is. Bevezethetjük ezt a koncentrációszerűséget (inkább hívjuk részaránynak):

$$c_k = \frac{N_k}{\sum_i N_i}. \tag{2.247}$$

Ezekkel a Gibbs-potenciál:

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad \Rightarrow \quad \mu_i(T,p,\dots,c_i\dots). \tag{2.248}$$

Ez igaz tehát több komponensű anyagoknál, szerencsére ilyen ritkán lesz csak.

2.11. Nagykanonikus sokaság

Megint legyen két alrendszerünk (az egyik sokkal nagyobb a másiknál); az összes állapotok száma:

$$j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}},N_{\mathrm{I}}) \cdot j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}},N-N_{\mathrm{I}}), \qquad j_{\mathrm{I}} \ll j_{\mathrm{II}}. \tag{2.249}$$

Nagykanonikus sokaságról beszélünk, ha a kémiai potenciál is állandón van tartva.

$$\underbrace{\ln j_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}},N_{\mathrm{I}})}_{\ll \ln j_{\mathrm{II}}} + \ln j_{\mathrm{II}}(E-E_{\mathrm{I}},N-N_{\mathrm{I}}) \approx \ln j_{\mathrm{II}}(E,N) - \frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial E} E_{\mathrm{I}} - \underbrace{\frac{\partial \ln j_{\mathrm{II}}}{\partial N}}_{\alpha \equiv -\frac{\mu}{k_B T}} N_{\mathrm{I}}. \tag{2.250}$$

Ezekkel az i-edik állapot valószínűsége:

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}, \tag{2.251}$$

és

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i-\mu N_i)} = \sum_i e^{-\beta E_i + \alpha N_i}, \tag{2.252}$$

amit nagykanonikus partíciós függvénynek nevezünk (ezt szokás jelölni még Ξ-vel is[14]). A nagykanonikus sokaságot hívják még $T-\mu$ sokaságnak is.

A nyomás meghatározható a nagykanonikus partíciós függvény segítségével:

$$p = \frac{\partial}{\partial V}\left(k_B T \ln \mathcal{Z}\right) = k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial V}. \tag{2.253}$$

Mivel a nagykanonikus partíciós függvény:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i(V)-\mu N_i)}, \tag{2.254}$$

ezért

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial V} = \sum_i -\beta \underbrace{\frac{\partial E_i}{\partial V}}_{w_i} e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}, \tag{2.255}$$

[14] „Nagy kszi”

tehát a nyomás:

$$p = \sum_i w_i P_i, \tag{2.256}$$

azaz

$$p = k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \quad \Rightarrow \quad \frac{pV}{k_B T} = \ln \mathcal{Z}. \tag{2.257}$$

2.12. Termodinamika főtételei

Foglaljuk össze a termodinamika 3 főtételét.

1. Energiamegmaradás

2. $\Delta S > 0$: ha a rendszer kezdetben nincs egyensúlyban, akkor oda áll be, ahol az állapotok száma a legnagyobb, azaz az entrópia maximalizálódik.

3. Ha $T \to 0$, akkor mivel ez az alapállapot, itt $j = 1$, tehát $S = k_B \ln 1 = 0$. Ez lehetővé teszi, hogy az entrópiát ne csak relatíven lehessen vizsgálni, van nullpontja. Minden külső hőmérséklethez tartozik egy legvalószínűbb állapot, $S(E(T))$.

$$\frac{\mathrm{d}S(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{\partial S}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{1}{T} C_V(T) \tag{2.258}$$

   Kis hőmérsékletekre:

$$S(T) \approx \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} \mathrm{d}T', \quad \text{és ha} \quad T \to 0 \to C_V(T \to 0) \to 0. \tag{2.259}$$

   A harmadik főtétel tehát implikálja a mérhető fizikai mennyiségek viselkedését nulla hőmérsékleten.

A nulladik főtétel pedig azt mondja ki, hogyha „A” és „B” rendszer illetve „B” és „C” rendszer is egyensúlyban van egymással, akkor „A” és „C” rendszer is egyensúlyban van.

3. Kvantumgázok, kvantumstatisztikák

3.1. Fermionok és bozonok

A statisztikus fizikai leírásmódot akarjuk alkalmazni kvantummechanikai (megkülönböztethetetlen) részecskékre. Legyen N darab részecskénk, melyek a szimmetriatulajdonságaik alapján két csoportba oszthatóak. Ezek a hullámfüggvénnyel írhatóak le:

$$\Psi(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}, \ldots, \boldsymbol{x_N}). \tag{3.1}$$

Ha két részecskét felcserélünk, akkor a két hullámfüggvény egy fázissal térhet el egymástól, ha ugyanazt a rendszert akarjuk, hogy leírja.

$$\Psi(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}, \ldots, \boldsymbol{x_N}) = c\Psi(\boldsymbol{x_2}, \boldsymbol{x_1}, \ldots, \boldsymbol{x_N}), \tag{3.2}$$

viszont ha visszacseréljük a két részecskét:

$$\Psi(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}, \ldots, \boldsymbol{x_N}) = c^2\Psi(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}, \ldots, \boldsymbol{x_N}), \tag{3.3}$$

ebből jó választás, ha $|c|^2{=}1$, azaz $c{=}\pm1$. Ha $c{=}{-}1$ Fermi-részecskéknek (fermionok), ha pedig $c{=}{+}1$ Bose-részecskéknek (bozonok) hívjuk őket. Fermionoknál a spin félegész, bozonoknál pedig egész. Bozonoknál tehát a hullámfüggvény a két részecske cseréjére szimmetrikus. Ha a két részecskét egybeejtjük, azaz:

$$\Psi_B(x, x) = \Psi_B(x, x), \tag{3.4}$$

ez így rendben is van, viszont fermionoknál:

$$\Psi_F(x, x) = -\Psi_F(x, x) \equiv 0, \tag{3.5}$$

tehát két fermion nem lehet ugyanazon helyen. A félegész és egész spin a spin-statisztika-tétellel látható be.

Most figyelembe vesszük, hogy itt a kvantummechanikát kell alkalmazni, és a részecskék nem csak elrepkednek egymás mellett. Feltesszük, hogy a rendszer teljes Hamilton-operátora felírható az egyes részecskék Hamilton-operátorainak összegeként:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}^{(i)}, \qquad \mathcal{H}^{(i)} = \frac{\hat{p_i}^2}{2m} + U(\hat{x}_i). \tag{3.6}$$

Ekkor a teljes hullámfüggvény felírható az egyes részecskék hullámfüggvényének szorzataként:

$$\Psi = \varphi^{(1)}_{n_1}(\boldsymbol{x_1}) \cdot \varphi^{(2)}_{n_2}(\boldsymbol{x_2}) \cdot \ldots \cdot \varphi^{(N)}_{n_N}(\boldsymbol{x_N}). \tag{3.7}$$

$$\mathcal{H}\Psi = \left\{ \sum_i \ldots \varepsilon_{n_i} \ldots \right\} \Psi, \quad \text{ahol} \quad \mathcal{H}^{(i)}\varphi_{n_i} = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}, \tag{3.8}$$

továbbá $E(n_1, \ldots, n_N) = \sum_i \varepsilon_{n_i}$. Ez bozonokra jól működik. Most nézzük a permutációs operátort, ami a részecskéket cseréli:

$$\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P\varphi_{n_1} \ldots \varphi_{n_N}, \tag{3.9}$$

ezzel szimmetrizáljuk a hullámfüggvényt, ez történik a Bose-esetben. Fermionoknál cselesebb a helyzet:

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^{\delta(P)} P\varphi_1 \dots \varphi_N, \tag{3.10}$$

ahol δ a paritás. Ez azt jelenti, hogy hány részecske cseréjével lehet visszarendezni a random összekevert (de megfelelően sorszámozott) részecskéket a sorszámok szerint. A Slater-determináns is jól leírja ezt a dolgot.[15] Ahhoz, hogy ezzel a szimmetriával minél kevesebbet kelljen foglalkoznunk, és inkább a statisztikus fizikával dolgozhassunk, a nagykanonikus partíciós függvény nagy segítséget fog nyújtani. A rendszer részecskéinek vannak $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$ energiaszintjei, állapotai. Ezekre a következők igazak:

$$\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{n_i} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k = E \quad \text{illetve} \quad \sum_{k=1}^{\infty} n_k = N, \tag{3.11}$$

ahol ε_k a k-adik állapota az egyrészecske Hamiltoninak. Egy részecske kvantummechanikailag a hullámfüggvényével reprezentálható. Eddig csaltunk picit, mert a jelölés szerint úgy tűnt, mintha az $\boldsymbol{x}_1$, $\boldsymbol{x}_2, \dots$ koordináták lennének, azonban itt a koordinátának tartalmaznia kell a spint is, tehát például $\Psi(x, y, z, s)$, ahol s a spin. Írhatjuk ezt ilyen vektoros formában is:

$$\begin{pmatrix} \Psi_+(x,y,z) \\ \Psi_-(x,y,z) \end{pmatrix} \quad \text{feles spinnél és} \quad \begin{pmatrix} \Psi_{+1}(x,y,z) \\ \Psi_0(x,y,z) \\ \Psi_{-1}(x,y,z) \end{pmatrix} \quad \text{egész spin esetén.} \tag{3.12}$$

Ha a részecskék nem hatnak kölcsön, akkor a spinnek különösebb szerepe nincs, az energia ilyenkor nem függ attól, hogy milyen spinű állapotban van. Ha a Hamiltoni nem spinfüggő, akkor lehet fel- és lefelé álló spinű részecske egy állapotban. Pauli-elv: ha a spin és koordináta által megszabott állapotunk van, akkor ott csak 0 vagy 1 részecske lehet. A bozonoknál nincs semmilyen korlátozás arra, hogy hányan vannak egy állapotban, tehát egy állapotban:

$$N_k = \begin{cases} 0, 1 & \text{ha Fermi} \\ 0, 1, 2 \dots & \text{ha Bose} \end{cases} \tag{3.13}$$

részecske lehet az egyes esetekben. A nagykanonikus állapotösszeg lesz jó a számolásokhoz, mindjárt meglátjuk, hogy miért. A nagykanonikus állapotöszeg:[16]

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}. \tag{3.14}$$

Valamilyen állapotot ezekkel az n-ekkel reprezentálhatunk. Egy ilyen kiosztás lehet (Fock-tér):

$$\{n\} = (n_1, n_2, \dots, n_N), \tag{3.15}$$

ez a Fock-reprezentáció, egyetlen számmal jellemezzük a részecskét, hogy melyik állapotban van. Ez nagyon hasznos lesz majd a kölcsönható rendszereknél (jó bázis lesz, mert ebben a bázisban kifejthetőek a kvantummechanikai operátorok). Ha ezt felhasználjuk, akkor:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_k n_k^{(i)} (\varepsilon_k - \mu)}, \tag{3.16}$$

[15] Slater-determináns:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \dots, \boldsymbol{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\boldsymbol{r}_1) & \Psi_1(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \Psi_1(\boldsymbol{r}_N) \\ \Psi_2(\boldsymbol{r}_1) & \Psi_2(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \Psi_2(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\boldsymbol{r}_1) & \Psi_N(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \Psi_N(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix}$$

[16] Emlékeztető, kanonikusnál $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$, N fix, ezt az összeget nehezebb elvégezni.

ahol

$$N_i = \sum_k n_k^{(i)} \quad \text{és} \quad E_i = \sum_k n_k^{(i)} \varepsilon_k. \tag{3.17}$$

Az összegzés bármilyen kiosztásra mehet, ezért a partíciós függvényt továbbírhatjuk, mint:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_k n_k^{(i)} (\varepsilon_k - \mu)} = \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_k}}_{k \in \{1, \dots \infty\}} e^{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)} = \prod_{k=1}^{\infty} \left(\sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} \right). \tag{3.18}$$

Ez az összegzés kétféle eredményre vezet attól függően, hogy fermionokról vagy bozonokról van-e szó:

$$\text{Fermi:} \quad \sum_{n_k=0}^{1} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}, \qquad \text{Bozon:} \quad \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}, \tag{3.19}$$

ahol a bozonoknál felhasználtuk a geometriai sor összegét. Az állapotösszeg:

$$\mathcal{Z}_F = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}\right), \qquad \mathcal{Z}_B = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 - e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)}\right)^{-1} = \prod_{k=1}^{\infty} \left(\sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} \right). \tag{3.20}$$

Ez ugye egy nagykanonikus sokaság, ahol nincs rögzítve a részecskék száma. Számoljuk ezt ki! Az energia várható értéke:

$$\langle E \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n_k \rangle \, \varepsilon_k \quad \text{és} \quad \langle N \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n_k \rangle \,. \tag{3.21}$$

Ha tehát tudnánk az $\langle n_k \rangle$-t, akkor ki tudnánk számolni mindent. A valószínűség:

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \sum_k n_k (\varepsilon_k - \mu)}, \tag{3.22}$$

és

$$\langle n_k \rangle = \sum_i n_k^{(i)} P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum n_k e^{-\beta \sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu)}, \tag{3.23}$$

azaz:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum n_k e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)}}. \tag{3.24}$$

Fermionokra:

$$\langle n_k \rangle_F = \frac{0 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}. \tag{3.25}$$

Bozonokra:

$$\langle n_k \rangle_B = \frac{0 + 1 \cdot e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 2 \cdot e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu) \cdot 2} + \dots}{\dfrac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}}. \tag{3.26}$$

Ismerjük a mértani sort:

$$1 + q + q^2 + \dots = \frac{1}{1 - q}, \qquad |q| < 1, \tag{3.27}$$

illetve ezt deriválva:

$$1 \cdot q + 2 \cdot q^2 + \cdots = \frac{q}{(1-q)^2}. \tag{3.28}$$

Ezzel a bozonokra:

$$\langle n_k \rangle_B = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}. \tag{3.29}$$

Láthatjuk, hogy a fermionokra és bozonokra ez mennyire hasonlít, a Boltzmann-eloszlásban pedig nincs a nevezőben a ± 1.

A fermion eset elég egyértelmű volt, ott nem lépnek fel komplikációk. Mivel bozonoknál is $\langle n_k \rangle_B > 0$, ezért:

$$\langle n_k \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} > 0 \quad \Rightarrow \quad e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} > 1 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_k > \mu, \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_1 > \mu. \tag{3.30}$$

Ha $\varepsilon_k \approx \mu$, akkor érdekes dolgok fognak történni, erre a későbbiekben oda kell majd figyelnünk. Ennek segítségével kiszámolhatjuk, hogy mennyi lesz az energia és a részecskeszám:

$$E = \sum_k \varepsilon_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1}, \qquad N = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1}. \tag{3.31}$$

Példák:

- L^3 dobozba zárt klasszikus gáz:

  $$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_k.$$

  Ez lehet fermion és bozon is.

- Relativisztikus esetben is lehet fermion és bozon is. A Hamilton-operátor ekkor:

  $$\mathcal{H} = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}. \tag{3.32}$$

  Ultrarelativisztikus esetben:

  $$m^2c^2 \ll p^2 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H} = c|p|. \tag{3.33}$$

- Vannak az igazi részecskéken kívül kvázirészecskék is. Ilyen például az elektron a szilárdtestekben, mint fermion, vagy a szilárdtestek rácsrezgései, a fononok ($\varepsilon = h\nu$). A fotonok is ilyenek. A fotonok és fononok száma nem rögzített, keletkezhetnek és eltűnhetnek is, rájuk tehát nem alkalmazható a nagykanonikus elképzelés. Mivel N nem rögzített, ezért nekik a $\mu = 0$ eset felel meg, viszont ekkor a kanonikus és nagykanonikus sokaság megegyezik egymással. Ezek egyébként bozonok, de $\mu = 0$-t kell beírni.

Mivel fermionokra éa bozonokra a nagykanonikus partíciós függvény:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}} e^{\beta \sum_i ((\varepsilon_i - \mu) n_i)} = \begin{cases} \prod_i \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right), & \text{ha fermion} \\ \prod_i \dfrac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}, & \text{ha bozon,} \end{cases} \tag{3.34}$$

ezért ezzel kapjuk, hogy:

$$\ln \mathcal{Z} = \pm \sum_i \ln\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right), \quad \text{ha fermion vagy bozon.} \tag{3.35}$$

Hogyan tudjuk elvégezni ezt az összegzést? Láttuk már, hogy:

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i. \tag{3.36}$$

L^3 doboz példája: Az energiája még mindig:

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{3.37}$$

Az impulzus sajátállapotai az egyik irányban:

$$\sim \exp\left(\frac{ip_x x}{\hbar}\right), \tag{3.38}$$

ami periodikus határfeltételt alkalmazva hasonlóan

$$\sim \exp\left(\frac{ip_x(x+L)}{\hbar}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{p_x L}{\hbar} = 2\pi n_x, \tag{3.39}$$

azaz:

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L} = \frac{h n_x}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots, \tag{3.40}$$

és hasonlóan ugyanilyen alakot ölt a többi koordinátára is. Az energia ezzel:

$$E = \frac{h^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \tag{3.41}$$

Makroszkopikusan az energiaszintek nagyon közel helyezkednek el, tehát ez folytonos eloszlásnak tekinthető. Az állapotok száma:

$$j(E) = \sum_{\frac{h^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\leq E} 1 \approx \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mL^2E}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{3.42}$$

hiszen mivel ezek nagyon közel helyezkednek el, ezért közelíthetjük a gömb térfogatával. Korábban is állapotsűrűségnek neveztük az E és $E+\Delta E$ közötti állapotok számát[17]:

$$g(E) = \frac{\partial}{\partial E} j(E) = \frac{4\pi}{3} L^3 \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2} E^{1/2}. \tag{3.43}$$

Ennyit kapnánk naivan, ha nem törődnénk a részecske milyenségével (fermion/bozon), azonban a degenerációk figyelembevételével:

$$g(\varepsilon) = (2s{+}1)\frac{4\pi}{3} L^3 \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2}\varepsilon^{1/2} \approx C L^3 \sqrt{\varepsilon}, \quad \text{ahol} \quad C = (2s{+}1)2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}. \tag{3.44}$$

Ez a degeneráció mértéke pl. fotonra 2 (kétféle polarizáció), de fononra is hasonlóan 2 (ennek sincs tömege). Hasonlóan a leggyakoribb fermionokra (pl. e^-, p^+) a degeneráció mértéke 2 (s=1/2). Amennyiben ebből ki akarjuk számolni a részecskeszámot, akkor ezt a következőképp tehetjük meg:

$$N = \int_0^\infty f_{F/B}(\varepsilon) g(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon, \quad \text{ahol} \quad f_{F/B} = \frac{1}{\exp\left(\beta(\varepsilon - \mu)\right) \pm 1}, \tag{3.45}$$

[17] Korábban az Ω jelölést alkalmaztuk, de az állapotsűrűséget $g(E)$-vel és $D(E)$-vel is szokás jelölni (density of states).

és az energia:

$$E = \int_0^\infty f_{F/B}(\varepsilon)\varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.46}$$

A részecskeszámot ugye úgy tudnánk csak kiszámolni, ha ismernénk a kémiai potenciált. Azonban a gyakorlatban ha van egy dobozunk, akkor inkább a részecskeszámot tudjuk, amiből a kémiai potenciál meghatározható.

$$N = \int_0^\infty \frac{C\overbrace{V}^{L^3}\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\beta(\varepsilon-\mu)\right)\pm 1}\mathrm{d}\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \int_0^\infty \frac{C\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\beta(\varepsilon-\mu)\right)\pm 1}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.47}$$

Mivel

$$pV = k_B T \ln \mathcal{Z}, \tag{3.48}$$

ezért most fermionoknál és bozonoknál:

$$\frac{pV}{k_B T} = \int_0^\infty \pm \ln\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right) g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.49}$$

Továbbírva az előzőt:

$$\frac{pV}{k_B T} = \int_0^\infty \pm \ln\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right) CV\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.50}$$

ahol V-vel lehet egyszerűsíteni. Integráljuk ezt parciálisan:

$$\frac{p}{k_B T} = C\int_0^\infty \beta \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.51}$$

Továbbírva (V-vel mindkét oldalt beszorozva):

$$pV = \frac{2}{3}\int_0^\infty f_{F/B}\varepsilon \underbrace{VC\varepsilon^{1/2}}_{g(\varepsilon)}\mathrm{d}\varepsilon \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{2}{3}\int_0^\infty f_{F/B}(\varepsilon)\varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{3}E. \tag{3.52}$$

Ha $g(\varepsilon) = \varepsilon^\alpha$ lenne:

$$pV = \frac{1}{\alpha+1}E. \tag{3.53}$$

Ultrarelativisztikus gáz:

$$\mathcal{H} = c\cdot|\boldsymbol{p}| = c\cdot\sqrt{p_x^2+p_y^2+p_z^2} = c\cdot\sqrt{\left(\frac{hn_x}{L}\right)^2+\left(\frac{hn_y}{L}\right)^2+\left(\frac{hn_z}{L}\right)^2}, \tag{3.54}$$

azaz:

$$E = \frac{ch}{L}\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2} \quad \Rightarrow \quad n_x^2+n_y^2+n_z^2 \le \frac{E^2L^2}{c^2h^2} \equiv R^2. \tag{3.55}$$

Ezzel a gömb térfogata:

$$j(E) = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{E^2L^2}{c^2h^2}\right)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad g(\varepsilon) = (2s+1)\frac{4\pi}{3}V\frac{1}{c^3h^3}3\cdot\underbrace{\varepsilon^2}_{\alpha=2}. \tag{3.56}$$

Most megnézzük a Bose– és Fermi-rendszerek viselkedését.

3.2. Fononok és fotonok

Volt már korábban szó a fotonokról és fononokról (nulla tömegű hullámrezgések), ekkor μ=0:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1} \quad \Rightarrow \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1}. \tag{3.57}$$

Ha vannak ilyen oszcillátoraink T hőmérsékleten, akkor a kanonikus állapotösszeg:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad \text{hiszen} \quad E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{3.58}$$

Ebből $\langle n\rangle$:

$$\langle n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P_n n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{Z} n \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right) = \left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta\hbar\omega n}. \tag{3.59}$$

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{\hbar\omega}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta\hbar\omega n} \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{\hbar\omega}\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{\hbar\omega}\frac{\hbar\omega}{\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)^2}e^{-\beta\hbar\omega}. \tag{3.60}$$

Ezt felhasználva:

$$\langle n\rangle = \left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)^2} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}. \tag{3.61}$$

Mivel fotonoknál

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \omega(k) = c|\boldsymbol{k}| \quad \Rightarrow \quad \varepsilon(k) = \hbar\omega(k) = \hbar c|\boldsymbol{k}| = c|\boldsymbol{p}|, \tag{3.62}$$

ezért ugyanazt kaptuk, mint ultrarelativisztikus gázra. Fononoknál sokkal bonyolultabb lesz a helyzet.[18]

Fotonnál az állapotsűrűség:

$$g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = 2\cdot\frac{4\pi}{3}V\frac{1}{c^3h^3}3\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon \quad \Rightarrow \quad g_{\text{foton}}(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{8\pi V}{c^3h^3}\hbar^2\omega^2\hbar\mathrm{d}\omega = \frac{8\pi V}{c^3(2\pi)^3}\omega^2\mathrm{d}\omega. \tag{3.63}$$

Még egy trükköt csinálhatunk: $\omega = 2\pi\nu$, $\mathrm{d}\omega = 2\pi\mathrm{d}\nu$. Ezzel:

$$g_{\text{foton}}(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu. \tag{3.64}$$

Fononokra annyi a különbség, hogy van két transzverzális és egy longitudinális módus:

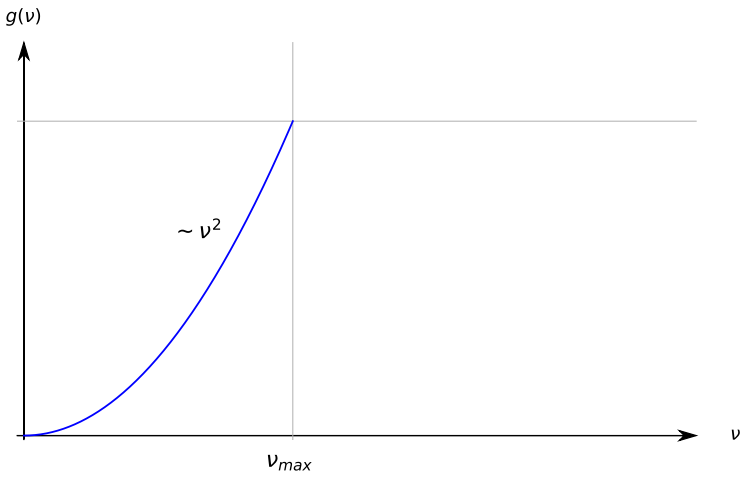
$$g_{\text{fonon}}(\nu)\mathrm{d}\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_T^3}+\frac{1}{c_L^3}\right)\nu^2\mathrm{d}\nu. \tag{3.65}$$

Ez leszámolja az összes lehetséges rezgési módus számát. Hány lehetséges rezgési módusa van N atomnak? Számoljuk le az összes frekvenciát:

$$\int_0^{\infty} g(\nu)\mathrm{d}\nu = 3N, \tag{3.66}$$

hiszen ennyi irányba mozoghatnak az atomok. Ha ezt a kvázi-folytonos modellt alkalmazzuk, akkor valamilyen frekvenciánál illik levágni. A valóságban a diszperzió egy kicsit eltér ettől. Tehát a levágással:

$$\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu)\mathrm{d}\nu = 3N, \tag{3.67}$$



3.1. ábra. Állapotsűrűség levágással.

ezt láthatjuk a 3.1. ábrán. Mivel μ=0, ezért az energia:

$$E = \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \mathrm{d}\nu. \tag{3.68}$$

Ha nincs teljes betöltöttség, akkor nyilván $3N$-nél kisebb számot kapunk. Behelyettesítve az állapotsűrűség Debye-frekvenciás alakját kapjuk:

$$\frac{E}{V} = 4\pi \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \mathrm{d}\nu. \tag{3.69}$$

Vezessünk be egy új változót: $x{:=}\frac{h\nu}{k_B T}$, amivel:

$$\frac{E}{V} = 4\pi \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}} \mathrm{d}x \frac{k_B T}{h} \frac{h\frac{(k_B T)^3 x^3}{h^3}}{e^x - 1} = 4\pi \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \frac{(k_B T)^4}{h^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{e^x - 1}. \tag{3.70}$$

Használjuk fel azt, hogy a levágás miatt igaz:

$$\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu)\mathrm{d}\nu = 4\pi \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) V \frac{\nu_{\max}^3}{3} = 3N, \quad \text{azaz} \quad 4\pi \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) V = \frac{9N}{\nu_{\max}^3}. \tag{3.71}$$

Az energia mindent figyelembe véve:

$$E = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} I\left(\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}\right), \quad \text{ahol} \quad I(y) = \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} \mathrm{d}x. \tag{3.72}$$

Kiszámolhatjuk a fajhőt is, amihez használjuk fel (3.68). összefüggést:

$$E = \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \mathrm{d}\nu, \tag{3.73}$$

[18] Lehetnek a kristályban longitudinális– ill. transzverzális rezgések is, vagy akár még ennél is bonyolultabbak.

amiből:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \int_0^{\nu_{\max}} \mathrm{d}\nu g(\nu) \frac{h\nu}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \frac{h\nu}{k_B T^2} = \\ = \frac{4\pi V}{k_B T^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \int_0^{\nu_{\max}} \mathrm{d}\nu \frac{h^2 \nu^4 \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right)^2}. \tag{3.74}$$

Ha felhasználjuk x korábbi definícióját az integrált átírhatjuk:

$$C_V = \frac{4\pi V}{k_B T^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}} \frac{h^2 \frac{(k_B T)^5}{h^5} e^x}{(e^x - 1)^2} \mathrm{d}x = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \frac{k_B^4 T^3}{h^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} \mathrm{d}x. \tag{3.75}$$

Vezessük be a Debye-függvényt:

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{e^y y^4}{(e^y - 1)^2} \mathrm{d}y, \quad \text{továbbá} \quad T_D \equiv \frac{h\nu_{\max}}{k_B} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{h\nu_{\max}}{k_B T} = \frac{T_D}{T}, \tag{3.76}$$

ahol T_D a Debye-hőmérséklet, azaz:

$$C_V = \frac{k_B^4 T^3 \cdot 9N}{h^3 \nu_{\max}^3} \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 D\left(\frac{T_D}{T}\right) = 3N \frac{k_B^4 T_D^3}{h^3 \nu_{\max}^3} D\left(\frac{T_D}{T}\right) = 3N k_B \cdot D\left(\frac{T_D}{T}\right). \tag{3.77}$$

Vizsgáljunk meg határeseteket:

$$T \to \infty \quad \Rightarrow \quad D(0) \to ?\,, \quad D(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4}{y^2} \mathrm{d}y \approx \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 \mathrm{d}y = \frac{3}{x^3} \frac{x^3}{3} = 1. \tag{3.78}$$

Fotonoknál nincsen levágási frekvencia. A klasszikus fajhő alapból fel is akart robbanni fénynél, hiszen nincs legkisebb hullámhossz. Fényre az állapotsűrűség:

$$g(\nu) = 2 \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2. \tag{3.79}$$

Ezzel meghatározható az energia:

$$E = \int_0^\infty g(\nu) \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi V h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \mathrm{d}\nu. \tag{3.80}$$

Használva ismét x alakját:

$$E = \frac{8\pi V h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\frac{(k_B T)^3}{h^3} x^3 \cdot \frac{k_B T}{h} \mathrm{d}x}{e^x - 1} = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 \mathrm{d}x}{e^x - 1}}_{\pi^4/15}. \tag{3.81}$$

Egy tartály energiamennyisége tehát az integrált elvégezve:

$$E = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 c^3 h^3} T^4 V \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{V} \propto T^4. \tag{3.82}$$

A fajhőt is meghatározhatjuk:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{32\pi^5 k_B^4}{15 c^3 h^3} T^3 V. \tag{3.83}$$

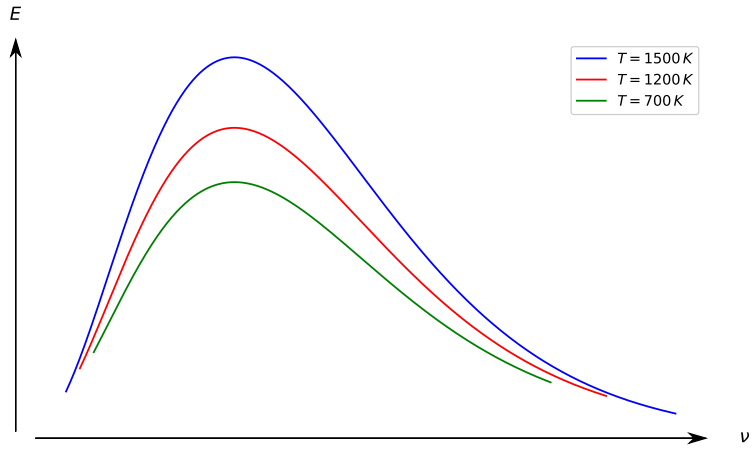
Ha belenézünk egy T hőmérsékleten sugárzó testbe, annak az energiasűrűsége:

$$E(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)-1}\mathrm{d}\nu. \tag{3.84}$$

Ha áttérünk frekvenciáról hullámhosszra, akkor az energiasűrűség:

$$E(\lambda)\mathrm{d}\lambda = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{(hc)^3}{\lambda^3\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)-1\right)}\frac{c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda. \tag{3.85}$$

Az izotermákhoz tartozó energia-hollámhossz összefüggést láthatjuk a 3.2. ábrán.



3.2. ábra. Feketetest sugárzás energiaspektruma a frekvencia függvényében.

3.3. Adiabatikus állapotváltozások kvantumgázokban

Eddig a fotonok, fononok rezgéseivel foglalkoztunk, ahol a kémiai potenciál 0 volt, így többékevésbé el tudtuk végezni az integrálokat. Van még néhány összefüggés, ami még mindig igaz Bose- és Fermi-gázokra egyaránt, most ezeket diszkutáljuk. Láttuk már többször is, hogy nagykanonikus sokaságban:

$$S = -k_B\sum_i P_i \ln P_i, \qquad P_i = e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}, \qquad \sum_i P_i = 1, \qquad pV = k_BT\ln\mathcal{Z}. \tag{3.86}$$

Arra jutottunk, hogy ideális gázoknál (amikor az állapotok száma: $g(\varepsilon)\sim\sqrt{\varepsilon}$):

$$pV = \frac{2}{3}E \tag{3.87}$$

Általában pedig, ha $g(\varepsilon)\propto\varepsilon^\alpha$, akkor $pV = E/(\alpha+1)$. Volt egy kifejezésünk az energiára ((3.46). összefüggés):

$$E = \int_0^\infty \frac{\varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1} = CV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\alpha+1}\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1}, \tag{3.88}$$

ahol a $+1$ a Fermi-, -1 pedig a Bose-gáznak felel meg. Vezessük be, hogy $x\equiv\beta\varepsilon$, ekkor az energia:

$$E = \int_0^\infty \frac{x^{\alpha+1}\mathrm{d}x}{e^{x-\beta\mu}\pm 1}CV(k_BT)^{\alpha+2} \equiv CV(k_BT)^{\alpha+2}f_E\left(\frac{\mu}{k_BT}\right). \tag{3.89}$$

Hasonlóan a nyomásra:

$$pV = CV(k_BT)^{\alpha+2} f_p\left(\frac{\mu}{k_BT}\right), \tag{3.90}$$

azaz:

$$p = C(k_BT)^{\alpha+2} f_p\left(\frac{\mu}{k_BT}\right). \tag{3.91}$$

A kémiai potenciált valamilyen más elvből még meg kell határoznunk. A részecskeszámról láttuk, hogy:

$$N = CV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^\alpha}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.92}$$

azaz:

$$N = CV\frac{1}{\beta^{\alpha+1}}\int_0^\infty \frac{x^\alpha \mathrm{d}x}{\exp(x - \frac{\mu}{k_BT}) \pm 1}. \tag{3.93}$$

Az előzőekhez hasonlóan ez is felírható mint:

$$N = CV(k_BT)^{\alpha+1} f_N\left(\frac{\mu}{k_BT}\right). \tag{3.94}$$

Az entrópiát a következőképp határozzuk meg:

$$S = -k_B\sum_i P_i\left\{-\ln\mathcal{Z} - \frac{1}{k_BT}(E_i - \mu N_i)\right\}, \tag{3.95}$$

amiből:

$$S = \underbrace{k_B\ln\mathcal{Z}}_{pV/T} + \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T}N = \frac{1}{T}(pV + E - \mu N). \tag{3.96}$$

Az entrópia ekkor:

$$S = \frac{1}{T}\left\{\frac{\alpha+2}{\alpha+1}CV(k_BT)^{\alpha+2} f_E\left(\frac{\mu}{k_BT}\right) - \frac{\mu}{k_BT}CV(k_BT)^{\alpha+2} f_N\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)\right\}, \tag{3.97}$$

$$S = \frac{1}{T}CV(k_BT)^{\alpha+2} f_S\left(\frac{\mu}{k_BT}\right). \tag{3.98}$$

Ezekből következik, hogy:

$$\frac{S}{N} = k_B\frac{f_S\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)}{f_N\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)} \approx \phi\left(\frac{\mu}{k_BT}\right) \equiv \text{const.} \tag{3.99}$$

Adiabatikus változásnál a bal oldal állandó, amiből következik, hogy μ/k_BT is állandó.

Alkalmazás: a világűrben nézünk egy gázfelhőt. Adiabatikus a folyamat, azaz:

$$VT^{\alpha+1} = \text{const.}, \tag{3.100}$$

például

$$\begin{aligned} VT^{3/2} &= \text{const.} \quad \text{klasszikus esetben} \\ VT^3 &= \text{const.} \quad \text{relativisztikus esetben.} \end{aligned} \tag{3.101}$$

Láttuk, hogy $p = C(k_BT)^{\alpha+2} f_p(\mu/k_BT)$, most akkor az lesz igaz, hogy:

$$\frac{p}{T^{\alpha+2}} = \text{const.} \tag{3.102}$$

Relativisztikus esetben $p/T^4 = \text{const.}$, tehát a fotongáz nyomása a hőmérséklet negyedik hatványával arányos.

3.4. Bose-gáz

Most pedig kezdjük el a Bose-gázokat vizsgálni. Induljunk ki abból, hogy az állapotsűrűség:

$$g(\varepsilon) = CV\sqrt{\varepsilon}. \tag{3.103}$$

A részecskeszám:

$$N = CV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}. \tag{3.104}$$

Bose-gázra igaznak kell lennie az alábbi összefüggésnek is: $\exp\beta(\varepsilon - \mu) > 1$, amiből viszont következik, hogy $0 > \mu$ kell. Legyen megint $x \equiv \beta\varepsilon$.

$$N = CV(k_BT)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\mathrm{d}x}{\exp\left(x - \frac{\mu}{k_BT}\right) - 1}}_{I\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)}. \tag{3.105}$$

Nézzünk egy dobozt, amibe bezártunk N db bozont. Az előző kifejezés:

$$\frac{N}{V} = C(k_BT)^{3/2} I\left(\frac{\mu}{k_BT}\right). \tag{3.106}$$

Az integrált úgy tudjuk növelni, ha benne abszolútértékben csökkentjük a kémiai potenciált. Ha csökkentjük a hőmérsékletet, akkor ahhoz, hogy egyensúlyban legyen a rendszer, növelnünk kell az integrál értékét. Az integrál monoton függvénye a kémiai potenciálnak. Vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha a hőmérsékletet tényleg levisszük 0-ba. Ekkor az integrálnak divergálni kell, máskülönben a fenti egyenlőség nem tud teljesülni. Kérdés: az integrál a $\mu = 0$ kémiai potenciál esetén mit fog csinálni?

$$I(0) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\mathrm{d}x}{e^x - 1} = \int_0^\infty \frac{e^{-x}\sqrt{x}\mathrm{d}x}{1 - e^{-x}} = \int_0^\infty \mathrm{d}x\sqrt{x}\sum_{n=1}^\infty e^{-nx}. \tag{3.107}$$

Legyen $y \equiv nx$, ekkor:

$$I(0) = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty e^{-y}\sqrt{\frac{y}{n}}\frac{\mathrm{d}y}{n} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{3/2}} \underbrace{\int_0^\infty e^{-y}\sqrt{y}\mathrm{d}y}_{\Gamma(3/2)}. \tag{3.108}$$

$y \equiv z^2$ helyettesítéssel:[19]

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \int_0^\infty e^{-z^2} z \cdot 2z\mathrm{d}z = 2\int_0^\infty e^{-z^2}z^2\mathrm{d}z = \int_{-\infty}^\infty e^{-z^2}z^2\mathrm{d}z = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{3.109}$$

Ebből:

$$I(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.612\frac{\sqrt{\pi}}{2}, \tag{3.110}$$

[19] Az integrál értéke:

$$\int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2}x^2\mathrm{d}x = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\pi^{1/2}}{2\alpha^{3/2}}.$$

ahol $\zeta(k)$ a Riemann-féle zeta-függvény.[20] Elelmélkedhetünk rajta, hogy mi történne, ha valamilyen másfajta gázt néztünk volna. Ahol a kitevő nem „gyökös", esetleg más eredményre juthatnánk? Min múlik az, hogy ez véges? Általában ezt kellene kiszámolni:

$$I(0) = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-y} \left(\frac{y}{n}\right)^{\alpha} \frac{\mathrm{d}y}{n}. \tag{3.111}$$

Vizsgáljunk most egy $2D$-s szabad részecskét:

$$\mathcal{H}(p_x, p_y) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}. \tag{3.112}$$

Egy ilyen rendszer állapotainak száma:

$$j(E) = \frac{2mE\pi V}{h^2}, \tag{3.113}$$

tehát az állapotsűrűség:

$$g(E) = \frac{2m\pi V}{h^2} = \text{const.} \tag{3.114}$$

Ebben az esetben $\alpha = 0$. Egy két dimenziós gáznál semmi érdekes nem történne, végig negatív kémiai potenciálunk lenne. Azonban a mi háromdimenziós világunkban az előbb vizsgált integrál véges, sőt van tehát egy kritikus pont:

$$\frac{N}{V} = C(k_B T_C)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2.612 \tag{3.115}$$

Mi történik akkor, ha a $T \to 0$ határesetet vizsgáljuk? Ha most visszatérünk az eredeti kifejezésünkhöz, akkor abban a részecskeszám valami olyasmi lenne, hogy:

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \approx \underbrace{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)}}}_{N_0} + \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}. \tag{3.116}$$

Az alapállapotba nagyon sok részecske kerül, ezt az állapotot hívjuk **Bose-kondenzációnak**. Ha tehát lehűtjük a Bose-gázt, akkor kénytelenek a legalacsonyabb állapotba kerülni. Mivel bozonokról van szó, ezért sok részecske lesz az alapállapotban. A hullámfüggvény fel lesz pumpálva egy csomó részecskével, és ezt a hullámfüggvényt akár mikroszkóppal is megfigyelhetjük. A kondezátumban átlagosan N_0-an vannak:

$$N_0 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)}}. \tag{3.117}$$

A teljes részecskeszám:

$$N = N_0 + CV(k_B T)^{3/2} I(0) = N_0 + CV(k_B T)^{3/2} V \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2.612, \quad \text{ha} \quad T < T_C. \tag{3.118}$$

Ha pont a kritikus hőmérsékleten vagyunk:

$$N = C(k_B T_c)^{3/2} V \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2.612. \tag{3.119}$$

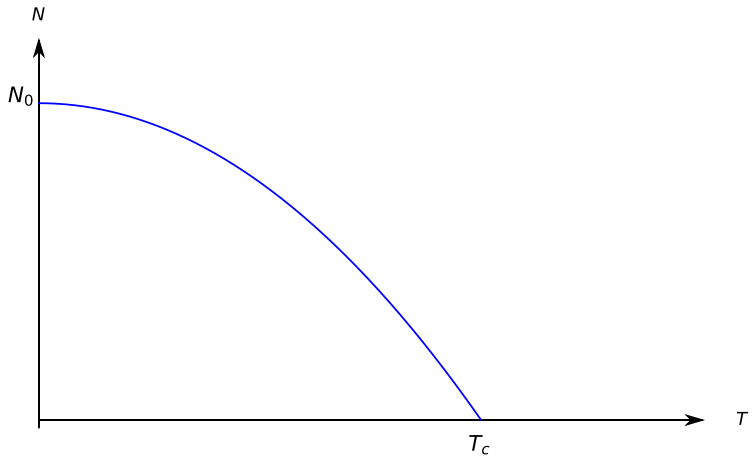
[20] A Riemann-féle zeta-függvény:

$$\zeta(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^k}, \qquad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \qquad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

Ebből N_0-t megkaphatjuk, valamint:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}. \tag{3.120}$$

Itt T_c-nél fázisátalakulást látunk (3.3. ábra), melyről a későbbiekben még részletesebben szó fog esni.



3.3. ábra. Fázisátmenet a kritikus hőmérsékletnél.

Mi történik ha az energiát vizsgáljuk nemrelativisztikus részecskéknél?

$$E = CV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}. \tag{3.121}$$

Amikor a kémiai potenciál eléri a 0-t:

$$E = CV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = CV(k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} \mathrm{d}x}{e^x - 1}. \tag{3.122}$$

Az elvégzendő integrál:

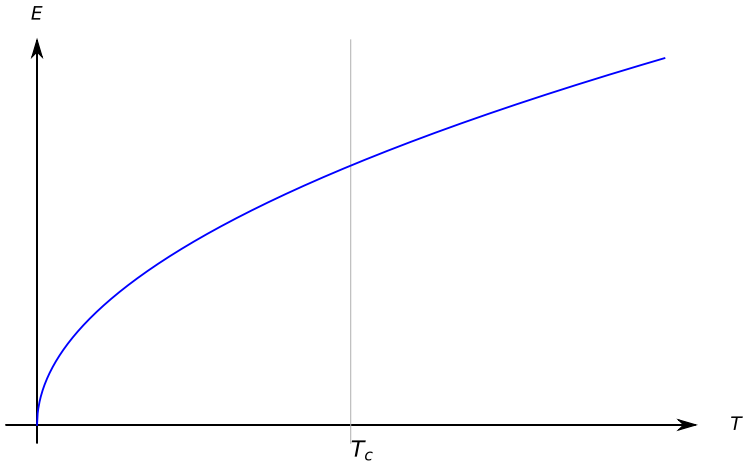
$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} \mathrm{d}x}{e^x - 1} &= \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty e^{-nx} e^{3/2} \mathrm{d}x \overset{y=nx}{=} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty e^{-y} \frac{y^{3/2}}{n^{5/2}} \mathrm{d}y = \\ &= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{5/2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{3/2} \mathrm{d}y = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \Gamma\left(\frac{5}{2}\right). \end{aligned} \tag{3.123}$$

Az energia tehát:

$$E = CV(k_B T)^{5/2} \zeta(5/2) \Gamma(5/2) \tag{3.124}$$

$$\frac{E(T)}{E(T_C)} = \left(\frac{T}{T_C}\right)^{5/2}, \quad \text{ha} \quad T < T_C \tag{3.125}$$

Ezt láthatjuk a 3.4. ábrán.



3.4. ábra. Energia a hőmérséklet függvényében $\mu = 0$ kémiai potenciálnál; T_c a kritikus hőmérséklet.

3.5. Fermi-gáz

Most legyen megint általánosan

$$g(\varepsilon) = CV\varepsilon^{\alpha}, \tag{3.126}$$

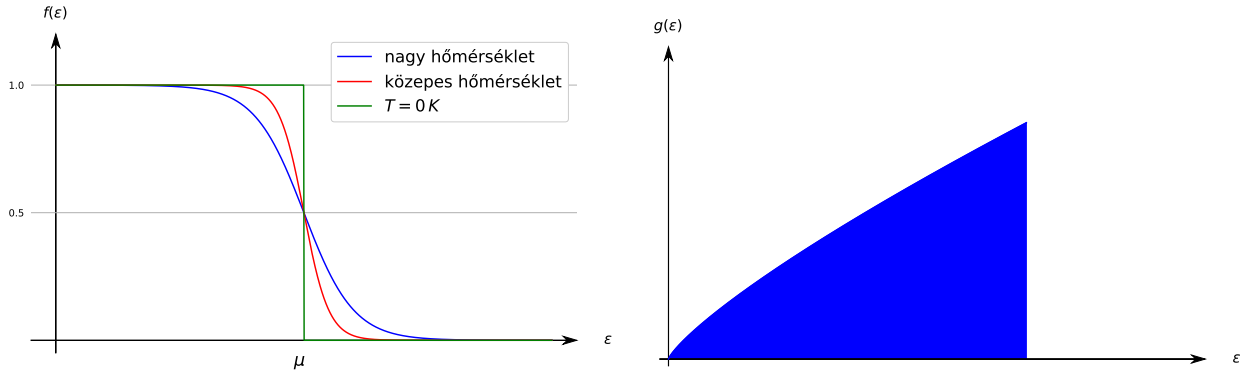
illetve klasszikus **nemrelativisztikus részecskére**:

$$g(\varepsilon) = CV\varepsilon^{1/2}. \tag{3.127}$$

Fermi-részecskére:

$$N = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}, \tag{3.128}$$

mely egy implicit egyenlet μ-re. Nézzük meg, mi történik, ha $T \to 0$ azaz $\beta \to \infty$. A 3.5. ábrán látható a Fermi-féle függvény, illetve az állapotsűrűség.



(a) Fermi-féle függvény. **(b)** Állapotsűrűség.

3.5. ábra. Fermi–Dirac-eloszlás.

A Fermi-részecskék nem szeretnek egy állapotban lenni. Alulról elkezdik betölteni a lehetséges állapotokat. A Fermi-féle függvény $T = 0$-nál lépcsőfüggvénybe megy át (3.5a. ábra). Ilyenkor könnyű meghatározni a kémiai potenciál értékét:

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \mu(T \to 0) = \varepsilon_F, \tag{3.129}$$

ezt a μ-t hívják Fermi-energiának (ε_F). Ha tehát a $T \to 0$ esetet vizsgáljuk, a betöltött állapotokkal az integrál a következőképp módosul:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.130}$$

Az állapotsűrűség a korábbiaknak megfelelően:

$$g(\varepsilon) = (2s{+}1)\frac{2\pi(2m\varepsilon)^{1/2}V \cdot 2m}{h^3}, \tag{3.131}$$

amiből a betöltött állapotok száma:

$$N = (2s{+}1)\frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}(2m\varepsilon_F)^{3/2}. \tag{3.132}$$

Ezt átrendezhetjük a Fermi-energiára:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m}\left(\frac{3Nh^3}{(2s{+}1)4\pi V}\right)^{2/3}. \tag{3.133}$$

A megszokás kedvéért végezzük el az alábbi átalakítást:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m}\left(\frac{6\pi^2\hbar^3}{2s{+}1}\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{6\pi^2}{2s{+}1}\frac{N}{V}\right)^{1/3}\right\}^2. \tag{3.134}$$

Ez így világosabb, mert tudjuk, hogy a dobozba zárt részecskéknek $\hbar^2k^2/(2m)$ adja az energiáját. V/N az egy részecskére jutó térfogat, tehát a hullámhosszra jó azonosítás lehet, hogy:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \approx \lambda. \tag{3.135}$$

A Fermi-energia:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\varrho^{2/3}\left(\frac{6\pi^2}{2s{+}1}\right)^{2/3}, \tag{3.136}$$

ahol ϱ a részecskesűrűség.

Ultrarelativisztikus részecske:
Az állapotok száma:

$$j(\varepsilon) = \frac{1}{h^3}(2s{+}1)V\left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^3\frac{4\pi}{3}. \tag{3.137}$$

A Fermi-energiáig vett integrálja az állapotsűrűségnek megadja a betöltött állapotok számát:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = j(\varepsilon_F) = \frac{2s{+}1}{h^3}V\frac{\varepsilon_F^3}{c^3}\frac{4\pi}{3}. \tag{3.138}$$

Ezzel a Fermi-energia:

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3Nh^3c^3}{4\pi V(2s{+}1)}\right)^{1/3} = \hbar\left(\frac{6\pi^2Nc^3}{(2s{+}1)V}\right)^{1/3} = \hbar c\left(\frac{6\pi^2}{2s{+}1}\varrho\right)^{1/3} \sim c\frac{\hbar}{\lambda}. \tag{3.139}$$

Alacsony hőmérsékleten a Fermi-rendszer úgy viselkedik, hogy a részecskék egy bizonyos szintig alulról betöltik az energiaszinteket. Az a jó, hogy a Fermi-energia egy viszonylag nagy érték. Váltsuk át hőmérsékletté:

$$\varepsilon_F = k_BT_F \quad \Rightarrow \quad T_F \approx (1000 - 10000)\,\mathrm{K}. \tag{3.140}$$

Hirtelen levágás van a Fermi-energia környékén. A teljesen betöltött rész „be van fagyva". Mozogni a Fermi-energia környékén tudnak, itt vannak a vezetési jelenségek.

3.6. Sommerfeld-sorfejtés

Alacsony hőmérsékleten ($0 < T \ll T_F$) nézzük meg a Sommerfeld-sorfejtést[21] (mindenhol működni fog, ahol használni akarjuk). Legyen az alábbi I integrál, amit ki akarunk számolni, ha $\beta \to \infty$:

$$I = \int_0^\infty \frac{F(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}. \tag{3.141}$$

Itt $F(\varepsilon)$ tetszőleges függvény. Végezzük el a szokásos változócserénket:

$$x \equiv \beta(\varepsilon-\mu) \quad \Rightarrow \quad k_BT\cdot x+\mu=\varepsilon. \tag{3.142}$$

Az integrálunk így:

$$I = \int\limits_{-\frac{\mu}{k_BT}}^{\infty} \frac{F(\mu+k_BTx)}{e^x+1}k_BT\mathrm{d}x = k_BT\int\limits_{-\frac{\mu}{k_BT}}^{0}\frac{F(\mu+k_BTx)\mathrm{d}x}{e^x+1}+k_BT\int_0^\infty \frac{F(\mu+k_BTx)\mathrm{d}x}{e^x+1}. \tag{3.143}$$

Az integrálási határt úgy cseréljük meg, hogy $x \to -x$.

$$\frac{1}{e^{-x}+1} = \frac{e^x}{1+e^x} = \frac{1+e^x-1}{1+e^x} = 1-\frac{1}{1+e^x}. \tag{3.144}$$

Ezzel a további trükközéssel:

$$I = k_BT\int_0^{\mu/(k_BT)}\left(1-\frac{1}{1+e^x}\right)F(\mu-k_BTx)\mathrm{d}x + k_BT\int_0^\infty \frac{F(\mu+k_BTx)}{e^x+1}\mathrm{d}x. \tag{3.145}$$

Ez átalakítva:

$$I = k_BT\int_0^{\mu/(k_BT)}F(\mu-k_BTx)\mathrm{d}x + k_BT\int_0^\infty \frac{F(\mu+k_BTx)-F(\mu-k_BTx)}{e^x+1}\mathrm{d}x. \tag{3.146}$$

Vezessük be még a következő jelölést:

$$\varepsilon' \equiv \mu - k_BTx, \tag{3.147}$$

amivel:

$$-k_BT\int_\mu^0 F(\varepsilon')\frac{\mathrm{d}\varepsilon'}{k_BT} = \int_0^\mu F(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.148}$$

Felhasználjuk, hogy:

$$k_BT \quad \text{kicsi} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mu}{k_BT} \quad \text{nagy} \quad \Rightarrow \quad \frac{\varepsilon_F}{k_BT} = \frac{T_F}{T} \gg 1. \tag{3.149}$$

A teljes I integrál (a második tagban Taylor-sorba fejtünk):

$$I \approx \int_0^\mu F(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + k_BT\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}x}{e^x+1}\left\{2F'(\mu)k_BTx+\frac{2}{3!}F'''(\mu)(k_BTx)^3\right\}, \tag{3.150}$$

[21] Hívják még Bethe–Sommerfeld-sorfejtésnek is.

a páros rendű tagok a sorfejtésből kihalnak a különbség miatt. Nézzük meg, hogy általánosan hogyan kell kiszámolni az alábbi integrált? Célszerű lesz majd a $p = 2k+1$, $k \in \mathbb{Z}$ választás.

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{x^p}{e^x+1}\mathrm{d}x = \int_0^\infty x^p e^{-x}\frac{\mathrm{d}x}{1+e^{-x}} = \int_0^\infty x^p \sum_{n=1}^\infty e^{-nx}(-1)^{n+1} \overset{y\equiv nx}{=} \\ &= \sum_{n=1}^\infty \frac{y^p}{n^{p+1}}(-1)^n e^{-y}\mathrm{d}y = \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1}}{n^{p+1}} \underbrace{\int_0^\infty y^p e^{-y}\mathrm{d}y}_{\Gamma(p+1)} = \\ &= \Gamma(p+1)\sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1}}{n^{p+1}} = \Gamma(p+1)\left\{\sum_{k=0}^\infty \frac{1}{(2k+1)^{p+1}} - \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k)^{p+1}}\right\}. \end{aligned} \tag{3.151}$$

Tudjuk továbbá, hogy a ζ-függvény:

$$\zeta(p+1) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{p+1}} = \sum_{k=0}^\infty \frac{1}{(2k+1)^{p+1}} + \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k)^{p+1}}, \tag{3.152}$$

amivel az előző egyenlet továbbírható, mint:

$$\begin{aligned} I &= \Gamma(p+1)\left\{\sum_{k=0}^\infty \frac{1}{(2k+1)^{p+1}} + \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k)^{p+1}} - 2\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k)^{p+1}}\right\} = \\ &= \Gamma(p+1)\zeta(p+1)\left(1-\frac{1}{2^p}\right), \end{aligned} \tag{3.153}$$

hiszen

$$2\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k)^{p+1}} = \frac{1}{2^p}\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^{p+1}} = \frac{1}{2^p}\zeta(p+1). \tag{3.154}$$

Az I integrál ugye:

$$I \approx \int_0^\mu F(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + k_B T\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}x}{e^x+1}\left\{2F'(\mu)k_B T x + \frac{2}{3!}F'''(\mu)(k_B T x)^3\right\}, \tag{3.155}$$

azaz ami nekünk van:

$$\int_0^\infty \frac{x}{e^x+1}\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{12}, \qquad \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x+1}\mathrm{d}x = 6\cdot\frac{\pi^4}{90}\cdot\frac{7}{8} = \frac{21\pi^4}{360}. \tag{3.156}$$

Szedjük össze a sorfejtés eredményét:

$$I = \int_0^\mu F(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}F'(\mu)(k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{360}F'''(\mu)(k_B T)^4 + \dots. \tag{3.157}$$

Ezt hívjuk tehát *Sommerfeld-sorfejtésnek*. Most számoljunk még ki, hogy mennyi lesz a kémiai potenciálja alacsony hőmérsékleten egy ilyen gáznak (csak elsőrendig nézzük).

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \approx \int_0^\mu g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + g'(\mu)\cdot\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2. \tag{3.158}$$

A Fermi-energiánál levágás van:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.159}$$

Mivel az előző két összefüggés külön-külön igaz, ezért egymással is egyenlőek:

$$\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^{\mu} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + g'(\mu)\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 + \dots. \tag{3.160}$$

Átrendezéssel adódik:

$$0 = \int_{\varepsilon_F}^{\mu} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + g'(\mu)\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 + \dots. \tag{3.161}$$

Első közelítésben:

$$0 \approx (\mu - \varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + g'(\varepsilon_F)\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2, \tag{3.162}$$

azaz:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}\frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}(k_BT)^2 + \dots = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\ln g(\varepsilon)\right]\Bigg|_{\varepsilon=\varepsilon_F}(k_BT)^2 + \dots. \tag{3.163}$$

Ha $g(\varepsilon) \sim \varepsilon^\alpha$ hatványszerű az állapotsűrűség, akkor:

$$\ln g \sim \alpha \ln \varepsilon \quad \Rightarrow \quad (\ln g)' = \frac{g'}{g} = \frac{\alpha}{\varepsilon}. \tag{3.164}$$

Ekkor a kémiai potenciál:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}\frac{\alpha}{\varepsilon_F}(k_BT)^2 + \dots. \tag{3.165}$$

Az energia Sommerfeld-sorfejtéssel elsőrendig:

$$E = \int_0^{\infty} \frac{\overbrace{\varepsilon g(\varepsilon)}^{F(\varepsilon)}\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \int_0^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\Big(g(\mu) + \mu g'(\mu)\Big). \tag{3.166}$$

Az előző kifejezésből μ-t már meghatároztuk, azt is felhasználhatjuk, $\mu \approx \varepsilon_F + \dots$:

$$E = \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}_{\substack{E_0,\ 0\ \text{hőmérsékleti}\\ \text{energiája a rendszernek}}} + \underbrace{\int_{\varepsilon_F}^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}_{\substack{(\mu-\varepsilon_F)\varepsilon_F g(\varepsilon_F)\\ \text{sorfejtés elsőrendig}}} + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\Big(g(\varepsilon_F) + \underbrace{g'(\varepsilon_F)(\mu-\varepsilon_F)}_{\substack{0,\ \text{mert másodrendű lenne,}\\ \sim(k_BT)^4\text{-nel lenne arányos}}} + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F) + \dots\Big). \tag{3.167}$$

Az energia tehát:

$$E = E_0 + \underbrace{(\mu - \varepsilon_F)}_{-\frac{\pi^2}{6}\frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}(k_BT)^2}\varepsilon_F g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\Big(g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)\Big) + \dots, \tag{3.168}$$

azaz:

$$E = E_0 - \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\varepsilon_F g'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\Big(g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)\Big) = E_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g(\varepsilon_F). \tag{3.169}$$

Ebből meghatározhatjuk a fajhőt:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{6}\cdot 2k_BT\cdot k_B g(\varepsilon_F) = \frac{\pi^2}{3}k_B^2 T g(\varepsilon_F). \tag{3.170}$$

Szabad részecske állapotsűrűsége:

$$g(\varepsilon) = (2s+1)\frac{V}{h^3} \cdot \frac{4\pi}{3}\frac{3}{2}(2mE)^{1/2} \cdot 2m. \tag{3.171}$$

Fermi-energiára tehát az egyenletünk az alábbi:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = (2s+1)\frac{V}{h^3}\frac{4\pi}{3}(2m\varepsilon_F)^{3/2}. \tag{3.172}$$

Ha vesszük az előző állapotsűrűséget a Fermi-energián, akkor a következőt írhatjuk:

$$g(\varepsilon_F) = N \cdot \frac{2\pi}{\frac{4\pi}{3}\varepsilon_F} = N \cdot \frac{3}{2}\frac{1}{\varepsilon_F}. \tag{3.173}$$

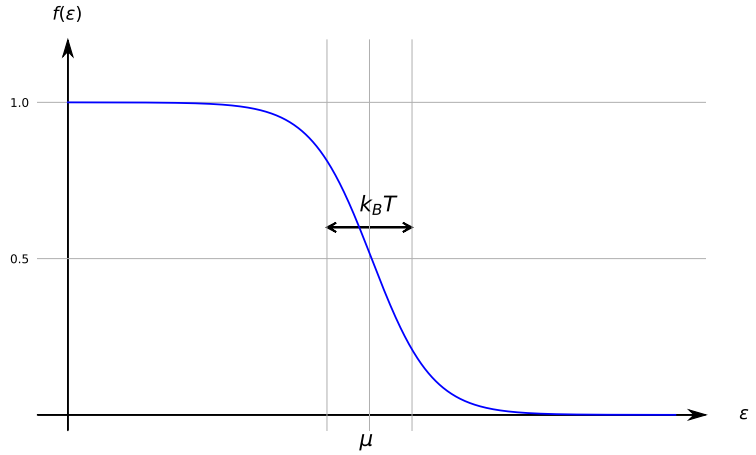
Ha az állapotsűrűség hatványfüggvény, azaz:

$$g(\varepsilon) = C\varepsilon^{\alpha}, \qquad N = C\frac{\varepsilon^{\alpha+1}}{\alpha+1} \quad \Rightarrow \quad g(\varepsilon_F) = N\frac{\alpha+1}{\varepsilon_F}, \tag{3.174}$$

ez más rendszerre, pl. relativisztikus gázra is igaz. Továbbá a fajhő:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3}k_B \cdot (k_BT) \cdot N\frac{3}{2}\frac{1}{\varepsilon_F} = Nk_B\frac{\pi^2}{2}\underbrace{\frac{k_BT}{\varepsilon_F}}_{T/T_F}. \tag{3.175}$$

A kvantummechanika előtt ez megoldatlan rejtély volt, hiszen ismerték az ekvipartíció tételt, azaz hogy egy klasszikus szabadsági fokra $k_BT/2$ energia jut, itt mégsem ez a helyzet. Elektronfelhőnél hasonlónak kéne lennie, mint az ideális gáznál, itt viszont minél nagyobb a hőmérséklet, annál több elektron mozog. Az elején láttuk a Fermi-energiát, ami „lebukik” (3.6. ábra), az itt lévő elektronok mind be vannak oda fagyva. Csak azok képesek magasabb energiára felkerülni, amik közel vannak a Fermi-szinthez, ezek tudnak tehát felgerjesztődni. Szilárdtestfizikában ki lehet használni, hogy a vezetőképesség arányos a Fermi-energián mérhető állapotsűrűséggel. Különböző vicces módokon (pl. mágneses térrel) elérhető, hogy kicsit módosuljon a Fermi-energia, ezzel pedig letapogatható az állapotsűrűség energiafüggése.



3.6. ábra. A Fermi-energia környékén könnyű a gerjesztés.

Ha magasabb hőmérsékleten is akarjuk használni ezt a sorfejtést, akkor a magasabb rendű tagokat is vizsgálni kell perturbatív módon, de ezt főként alacsony hőmérsékletű szilárdtestfizikai számolásoknál szokás alkalmazni.

3.7. Magas hőmérsékletű sorfejtés

Elegendően magas hőmérsékleten vissza kell kapnunk a klasszikus gáz esetét. Van még egy sorfejtés magas hőmérsékleten: ha messze vagyunk a Fermi-hőmérséklettől, akkor a magas hőmérsékletű sorfejtések is jól szoktak konvergálni. A betöltöttség és az energia:

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}, \quad E = \int_0^\infty \frac{\varepsilon g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}, \quad g(\varepsilon) \sim \varepsilon^\alpha, \quad T \to \infty \quad \Rightarrow \quad \beta \to 0. \tag{3.176}$$

Tudjuk, hogy:

$$pV = k_B T \ln \mathcal{Z} = \frac{1}{\alpha+1} E, \tag{3.177}$$

illetve:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_i \exp\Big(-\beta(E_i - \mu N_i)\Big) = \exp\Big(-\beta\Big(\sum_i n_i\varepsilon_i - \mu\sum_i n_i\Big)\Big) = \\ &= \begin{cases} \prod_i \Big(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\Big) & \text{Fermi} \\ \prod_i \Big(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\Big) & \text{Bose.} \end{cases} \end{aligned} \tag{3.178}$$

Ezzel:

$$\frac{pV}{k_B T} = \sum_i \pm \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}) = \pm \int_0^\infty \underbrace{g(\varepsilon)}_{F'} \underbrace{\ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})}_{G} \mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.179}$$

Parciálisan integrálunk ($j'(\varepsilon) = g(\varepsilon)$):

$$\frac{pV}{k_B T} = \pm[FG]_0^\infty \mp \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon \frac{j(\varepsilon)}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \Big(\pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\beta\Big) = \frac{1}{k_B T}\int_0^\infty \frac{j(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.180}$$

Mit tehetünk magas hőmérsékleten? A komplikációt itt az okozza, hogy például a $\beta\mu$ kombináció különböző viselkedést mutat annak megfelelően, hogy milyen rendszert vizsgálunk. Fermi-rendszernél:

$$\varepsilon_F = \mu, \quad \text{ha} \quad T = 0. \tag{3.181}$$

Bose-rendszernél nehezebb a helyzet, ugyanis itt a kémiai potenciál negatív volt. Ilyenkor teljesülnie kell annak, hogy $e^{\beta\mu} \ll 1$, akkor érvényes csak a következő sorfejtés.

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = \int_0^\infty g(\varepsilon)\frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.182}$$

Továbbírva:

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon)\sum_{n=1}^\infty (\mp 1)^{n+1} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n}\mathrm{d}\varepsilon = \sum_{n=1}^\infty (\mp 1)^{n+1} e^{\beta\mu n}\int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon n}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.183}$$

ami pedig tovább egyenlő, ha csak az első két tagot hagyjuk meg azzal, hogy:

$$N \approx \underbrace{\int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}_{\substack{\text{itt mindegy, hogy} \\ \text{Fermi vagy Bose}}} \underbrace{\mp}_{\substack{\text{F:-} \\ \text{B: +}}} \int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-2\beta(\varepsilon-\mu)}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.184}$$

Fermi esetén oszcilláló előjel van, Bose esetén nem változik az előjel. A nulladrend:

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\mathrm{d}\varepsilon = e^{\beta\mu}\int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.185}$$

Felhasználva az állapotsűrűség már korábban meghatározott alakját:

$$N = e^{\beta\mu} \int_0^\infty (2s{+}1) \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.186}$$

ami visszaadja a Boltzmann-eloszlást. Bevezetve az $x \equiv \beta\varepsilon$ jelölést:

$$N = e^{\beta\mu} (2s{+}1) \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} \mathrm{d}x}_{\Gamma(3/2)}. \tag{3.187}$$

$$e^{\beta\mu} = N \left((k_B T)^{3/2} (2s{+}1) \frac{2\pi\Gamma(3/2)}{h^3} V (2m)^{3/2} \right)^{-1} = \frac{\varrho h^3}{(2mk_B T)^{3/2} \cdot (2s{+}1) \cdot 2\pi\Gamma(3/2)} \tag{3.188}$$

Ha magas hőmérsékleten sort fejtünk, akkor nem csak magas hőmérséklet, hanem alacsony sűrűség is van (következik belőle). A gázoknak létezik egy sűrűség szerinti sorfejtése, hiszen ha alacsony a sűrűség, akkor ritkán ütköznek egymással, tehát eleve ideális gázok maradnak. Ha újra bevezetjük a $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \approx \lambda_{\text{eff}}$ effektív hullámhosszt, akkor:

$$e^{\beta\mu} \approx \frac{\varrho h^3}{\lambda_{\text{eff}}^3 (2mk_B T)^{3/2} (2s{+}1) \cdot 2\pi\Gamma(3/2)} \approx \Big(\underbrace{\left(\frac{h}{\lambda_{\text{eff}}}\right)^2 \frac{1}{2m}}_{\varepsilon_{\text{eff}},\ \text{effektív energia}} \Big/ (k_B T) \cdot \text{const.} \Big)^{3/2}, \tag{3.189}$$

hiszen $h/\lambda_{\text{eff}} \approx p_{\text{eff}}$ valami effektív impulzus. Ezekkel a jelölésekkel:

$$e^{\beta\mu} \sim \left(\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{k_B T} \right)^{3/2}, \tag{3.190}$$

továbbá

$$k_B T = \frac{p^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad p = \sqrt{2mk_B T}, \tag{3.191}$$

ami egyfajta „hőmérsékleti impulzus”. Értelmezhetünk a kvantummechanikai bezártságból adódó impulzust is:

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \cdot \hbar = p_{\text{eff}} \tag{3.192}$$

Ha a hőmérsékleti impulzus sokkal nagyobb, mint a kvantummechanikai impulzus, akkor a rendszer klasszikusan fog viselkedni.

Most számoljuk ki normálisan a sorfejtés következő tagját is:

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = \int_0^\infty \frac{(2s{+}1) V (2m)^{3/2} \cdot 2\pi\varepsilon^{1/2}}{h^3 (e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1)} \mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.193}$$

mely továbbírva:

$$N = (2s{+}1) \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} 2\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \varepsilon^{1/2}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}. \tag{3.194}$$

Felhasználva a geometriai sor összegét:

$$N = (2s{+}1) \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} 2\pi \sum_{n=1}^{\infty} (\mp 1)^{n+1} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\overbrace{\beta n(\varepsilon-\mu)}^{x}} \mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.195}$$

azaz:

$$N = (2s{+}1)\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}2\pi\sum_{n=1}^{\infty} e^{\beta\mu n}(\mp 1)^{n+1}\frac{1}{(\beta n)^{3/2}}\int_0^\infty x^{1/2}e^{-x}\mathrm{d}x. \tag{3.196}$$

Ebből kapjuk:

$$\frac{N}{V} = \underbrace{(2s{+}1)\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\left(e^{\beta\mu}}_{\text{klasszikus, azaz } e^{\beta\mu}\ll 1} \pm\frac{1}{2^{3/2}}e^{2\beta\mu}+\dots\right). \tag{3.197}$$

Ebből kifejezhetjük a kémiai potenciált a nulladrendű közelítésnél:

$$e^{-\beta\mu} = \frac{V}{N}(2s{+}1)\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad \mu = -k_B T\ln\left(\frac{V}{N}(2s{+}1)\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right). \tag{3.198}$$

A kémiai potenciálnak negatívnak kell lennie, mely itt tényleg teljesül is. Határozzuk meg az állapotegyenlet korrekcióit is:

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln\mathcal{Z} = \frac{1}{k_B T}\int_0^\infty \frac{j(E)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{3.199}$$

Mivel az állapotok száma:

$$j(\varepsilon) = (2s{+}1)\frac{V}{h^3}\frac{4\pi}{3}(2m\varepsilon)^{3/2}, \tag{3.200}$$

ezért:

$$pV = \int_0^\infty (2s{+}1)\frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.201}$$

amiből:

$$\begin{aligned} p &= \frac{(2s{+}1)4\pi}{3h^3}(2m)^{3/2}\sum_{n=1}^{\infty}(\mp 1)^{n+1}\int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\,\varepsilon^{3/2}e^{-\beta n(\varepsilon-\mu)} = \\ &\overset{x=\beta\varepsilon n}{=} \frac{(2s{+}1)4\pi}{3h^3}(2m)^{3/2}\sum_{n=1}^{\infty}(\mp 1)^{n+1}e^{\beta\mu n}\frac{1}{(\beta n)^{5/2}}\underbrace{\int_0^\infty \mathrm{d}x\,x^{3/2}e^{-x}}_{\Gamma(5/2)} = \\ &= \frac{(2s{+}1)4\pi}{3h^3\beta^{5/2}}(2m)^{3/2}\underbrace{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}_{3\sqrt{\pi}/4}\sum_{n=1}^{\infty}(\mp 1)^{n+1}\frac{e^{\beta\mu n}}{n^{5/2}} = \\ &= \frac{(2s{+}1)(2m\pi)^{3/2}}{h^3\beta^{5/2}}\left(e^{\beta\mu}\pm\frac{e^{2\beta\mu}}{2^{5/2}}+\mathcal{O}\left(e^{3\beta\mu}\right)\right). \end{aligned} \tag{3.202}$$

Azaz a nyomás:

$$p = k_B T(2s{+}1)\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\left(e^{\beta\mu}\pm\frac{1}{2^{5/2}}e^{2\beta\mu}+\dots\right). \tag{3.203}$$

Ha nulladrendben vagyunk, akkor:

$$pV = k_B T N, \tag{3.204}$$

tehát visszakaptuk az ideális gáz állapotegyenletét. Ha továbbmegyünk a sorfejtésben:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V}\left(1\pm\frac{1}{2^{5/2}}e^{\beta\mu}+\dots\right) = \frac{N}{V}\left(1\pm\frac{1}{2^{5/2}}\frac{N}{V}\frac{1}{2s{+}1}\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2}+\dots\right). \tag{3.205}$$

Ezt kifejezhetjük a sűrűséggel:

$$\frac{p}{k_B T} = \varrho \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\varrho}{\varrho_T} + \dots\right). \tag{3.206}$$

Magas hőmérsékleten a kvantumgáz a klasszikushoz képest azt csinálja, hogy megjelennek nemlineáris tagok is. Milyen effektusok befolyásolják azt, hogy egy gáznak milyen az állapotegyenlete? A klasszikus gáznál láttuk, hogy az állapotösszeg kanonikus sokaságban:

$$Z_N = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N} p d^{3N} q \, e^{-\beta \mathcal{H}}. \tag{3.207}$$

Ebben a felállásban azt mondtuk, hogy az ideális gáz úgy néz ki, hogy:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 + U(\boldsymbol{q}), \tag{3.208}$$

és a potenciál a $\boldsymbol{q}$ értelmezési tartományát leszűkíti a dobozra, ahol a gáz van, tehát a potenciállal igazából nem is kell foglalkoznunk:

$$Z_N = \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)\right]^{3N}. \tag{3.209}$$

Ha beírjuk, hogy az integrál értéke $\sqrt{2\pi m k_B T}$ kapjuk az állapotösszegre, hogy:

$$Z_N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2}. \tag{3.210}$$

Az előbb is hasonló képleteket láttunk. Nagykanonikus formalizmusban az állapotösszeg:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}. \tag{3.211}$$

Ezt úgy is írhatjuk, hogy osztályozzuk az állapotokat aszerint, hogy hány részecskéhez tartoznak:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_i e^{-\beta E_i(N) + \beta \mu N} = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N. \tag{3.212}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{V^N e^{\beta \mu N}}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} = \exp\left(e^{\beta\mu} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right). \tag{3.213}$$

A nyomás:

$$pV = kT \ln \mathcal{Z} = k_B T V e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{k_B T} = e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{3.214}$$

azaz visszakaptuk a kvantummechanikai elsőrendű tagot spindegeneráció nélkül. Most írjuk fel N átlagát egy adott kémiai potenciálon:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \frac{\sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N} N}{\sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N}} \tag{3.215}$$

$$N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} = \ln \mathcal{Z} = e^{\beta\mu} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{3.216}$$

ami kicsit átrendezve:

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} e^{\beta\mu}. \tag{3.217}$$

4. Kölcsönható rendszerek

4.1. Klaszterintegrálok

Mi van akkor, ha a gáz nem ideális, hanem a részecskék kölcsönhatnak egymással? Ez a gondolatmenet azért is különösen hasznos lesz, mert átvezet majd minket a fázisátalakulások témakörére, ugyanis azok is erősen kölcsönható rendszereknél vannak. Kölcsönható esetben a Hamiltoni:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2 + U(q_1 \dots q_N), \tag{4.1}$$

illetve párkölcsönhatásaink vannak $\Phi(|r_i - r_j|) \equiv \Phi(r_{ij})$, amivel a potenciál:

$$U = \sum_{i<j} \Phi(r_{ij}). \tag{4.2}$$

Ezzel az állapotösszeg:

$$Z_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2\right) \mathrm{d}^{3N}p \underbrace{\int \mathrm{d}r_1 \dots \mathrm{d}r_N \exp\left(-\beta \sum_{i<j} \Phi(r_{ij})\right)}_{Q(N,T)}, \tag{4.3}$$

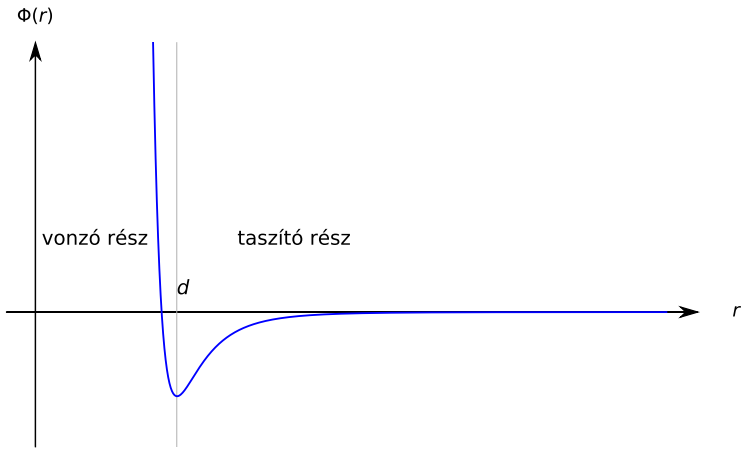
ezutóbbi részt ($Q(N,T)$) konfigurációs integrálnak nevezzük; kiszámítása általában perturbációszámítással történik. A potenciál két gázrészecske között legtöbbször olyan alakú, hogy ha közel vannak, akkor taszítják egymást (ütköznek):

$$\Phi(r \to 0) \to +\infty, \quad \text{illetve} \quad \Phi(r \to \infty) = 0. \tag{4.4}$$

Ilyen például a Lennard-Jones típusú potenciál (4.1. ábra):

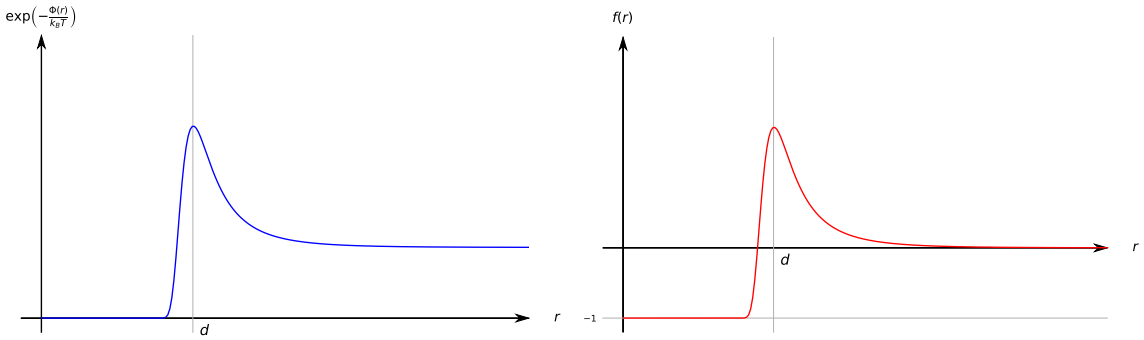
$$\Phi = \frac{1}{r^n} - \frac{1}{r^m}. \tag{4.5}$$

Ezzel az a baj, hogy ha megnézzük a Boltzmann-faktort (4.2a. ábra), akkor az elég furcsán



4.1. ábra. Lennard–Jones-potenciál.

viselkedik. Ha két részecske nagyon messze van egymástól, akkor a potenciál közöttük nulla, a



(a) Lennard–Jones-potenciál Boltzmann-faktora.

(b) Mayer-függvény.

4.2. ábra. Lennard–Jones-potenciál Boltzmann-faktora és a Mayer-függvény.

Boltzmann-faktor pedig ennek megfelelően 1 lesz. Ha ezt ki akarjuk integrálni, akkor matematikai problémáink lesznek. Ennek a problémának orvoslására jó ötlet az ún. Mayer-függvény (4.2b. ábra):

$$f_{ij} \equiv f(r_{ij}) = e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{k_B T}} - 1. \tag{4.6}$$

Ez már jól viselkedik, mert eltűnik a végtelenben. A potenciálnak van vonzó, illetve taszító része. A taszító részen az exponencializálás miatt a Mayer-függvénynél nagy az ugrás. Ezeket a tényeket a későbbiekben még felhasználjuk.

A konfigurációs integrál:

$$Q_N(V,T) = \int \mathrm{d}^3 r_1 \dots \mathrm{d}^3 r_N \prod_{i<j} e^{-\beta\Phi(r_{ij})} = \int \mathrm{d}^{3N} r \prod_{i<j} (1 + f_{ij}). \tag{4.7}$$

Fejtsük ki a produktumot:

$$Q_N = \int_V \mathrm{d}^{3N} r \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right). \tag{4.8}$$

A későbbi tagokban mindig csak olyanok vannak, hogy $f(|r_1 - r_2|)$. A második tagban például ha elvégezzük az integrálokat, akkor $N-2$ integrálási változó nem szerepel ebben, tehát V^{N-2} lesz a járulék:

$$Q_N(V,T) = V^N + V^{N-2} \underbrace{\frac{N(N-1)}{2}}_{\sum_{i>j}} \int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 f(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) + \dots. \tag{4.9}$$

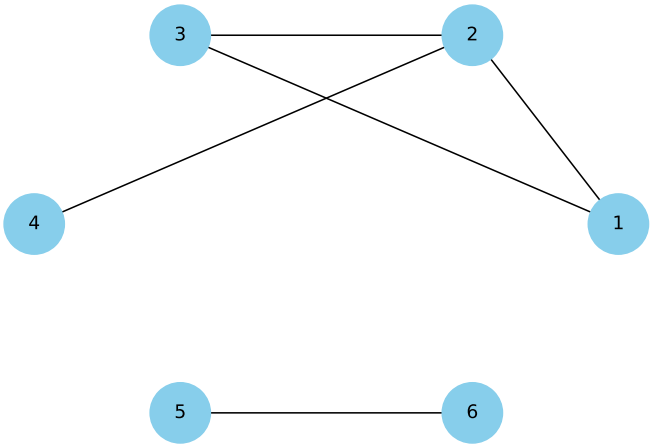
Vezessünk be új koordinátákat: $\boldsymbol{r}_1 \to \boldsymbol{r}_1$ és $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$. A potenciál ekkor csak a távolságtól függ, tehát az előző integrál átírható a következő egyszerűbb alakba:

$$\int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 f(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) = \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r \equiv b_2, \tag{4.10}$$

ezt hívjuk klaszterintegrálnak. Az eddigiek tehát zusammen:

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \dots \mathrm{d}^3 r_N \prod_{i>j} (1 + f_{ij}) &= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \underbrace{\int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r}_{b_2} + \dots = \\ &\overset{N \gg 1}{=} V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} b_2 + \dots \right). \end{aligned} \tag{4.11}$$

Mi a következő tag? Abban Hogyan osszuk ki a i, j, k, l indexeket? Inkább számozzuk meg a gáz atomjait, molekuláit (4.3. ábra), és vonallal kössük össze őket, ugyanis ez reprezentálja az f_{ij} tagot. Ha van még k, l is, akkor két különböző eset van. Az egyik, hogy két különbözőt kötünk össze, a másik eset viszont ha két index egybeesik. Ezutóbbi cseles. Látszik, hogy az integrálok száma és tulajdonságai nem ugyanazok a két tagban. Nézzük meg, hogy mit ad a két különböző eset? (Legalább egy nagyságrendi becslést adjunk rá.) Most először mind a



4.3. ábra. Gázmolekulák. Folytonos vonal jelöli a köztük lévő kölcsönhatást.

négy index különbözzön egymástól. Ez a tag ekkor:

$$\int \mathrm{d}^3 r_1 \dots \mathrm{d}^3 r_N f(r_{ij}) f(r_{kl}). \tag{4.12}$$

Legyen most a négy különböző index: $1, 2, 3, 4$. Ezzel:

$$\int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \mathrm{d}^3 r_3 \mathrm{d}^3 r_4 \underbrace{\mathrm{d}^3 r_5 \dots \mathrm{d}^3 r_N}_{N-4} f(|r_{12}|) f(|r_{34}|). \tag{4.13}$$

Hány lehetőségünk van a kiválasztásra?

$$\frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-2)(N-3)}{2} \underbrace{\frac{1}{2!}}_{\substack{\text{mindegy} \\ \text{a sorrend}}}. \tag{4.14}$$

Összesen a konfigurációs integrál ezen tagja ($N \gg 1$):

$$\frac{1}{2!}\frac{1}{2^2} N^4 V^{N-4} \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 f(r_{12})}_{b_2 V} \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r_3 \mathrm{d}^3 r_4 f(r_{34})}_{b_2 V} = \frac{1}{2!}\frac{1}{2^2} N^4 V^{N-2} b_2^2. \tag{4.15}$$

Most jön a másik eset, amikor egy index egybeesik:

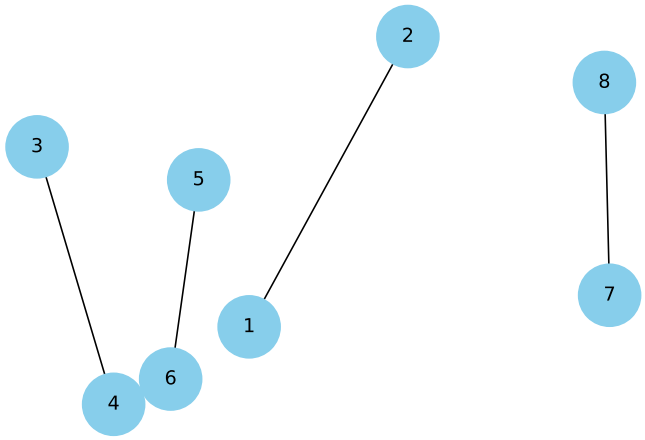
$$\int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \mathrm{d}^3 r_3 \underbrace{\mathrm{d}^3 r_4 \dots \mathrm{d}^3 r_N}_{N-3} f(r_{12}) f(r_{23}) \approx V^{N-3} \frac{N(N-1)(N-2)}{6} \int \mathrm{d}^3 r_2 \int \mathrm{d}^3 r_1' \mathrm{d}^3 r_3' f(r_1') f(r_3'), \tag{4.16}$$

ahol $r_2 \to r_2$, $r_3 - r_2 = r_3'$ és $r_1 - r_2 = r_1'$. Ennél a tagnál csak a nagyságot akartuk megbecsülni, mely valami olyasmi lesz, hogy:

$$\sim \frac{1}{6} V^{N-2} N^3 b_2^2 \approx V^N \left\{ \frac{1}{6} \frac{N^4}{V^2} b_2^2 \frac{1}{N} \right\}. \tag{4.17}$$

Azt látjuk, hogy ezek a sorok N^2/V hatványaival mennek, azonban abban az esetben, ha két index egybeesik, bejön még egy $1/N$ tag is, amit a sorfejtés következő tagjában figyelembe kell venni. Az összes tagból tehát a domináns járulékot az adja, amikor az indexek nem egyeznek meg egymással.

Nézzük meg, hogyha az összes index különböző, az milyen integrált ad járulékul (4.4. ábra):



4.4. ábra. Egy-egy gázmolekula csak egy másikkal hat kölcsön.

$$\int \mathrm{d}^3 r_1 \dots \mathrm{d}^3 r_N f(r_{12}) f(r_{34}) \dots f(r_{2k-1;2k}). \tag{4.18}$$

Van tehát $2k$ részecske, ami szerepel az integrálban, $N-2k$ pedig nem. Plusz még vannak a kiválasztások is:

$$\frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-2)(N-3)}{2} \dots \frac{1}{k!}. \tag{4.19}$$

Továbbá mivel $N \gg 1$, ezért közelíthetünk úgy, hogy:

$$\left(\frac{N^2}{2}\right)^k \frac{1}{k!} V^{N-2k} \Big(\underbrace{\int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 f(r_{12})}_{b_2 V} \Big)^k. \tag{4.20}$$

Egy-egy ilyen tag járuléka:

$$V^{N-k} \frac{1}{k!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^k b_2^k = V^N \left(\frac{1}{k!} \left(\frac{N^2}{2V}\right)^k b_2^k \right). \tag{4.21}$$

A teljes sor:

$$V^N \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} b_2 + \frac{1}{2!} \frac{N^4}{(2V)^2} b_2^2 + \dots + \frac{1}{k!} \left(\frac{N^2}{2V}\right)^k b_2^k + \dots \right\} = V^N \exp\left(\frac{N^2}{2V} b_2\right). \tag{4.22}$$

Ami eredmény kijött, a nagykanonikus állapotösszeg felírásához lesz szükséges. Nem azt csináltuk, amit általában perturbációszámításnál szoktunk, hogy vesszük az egyre többedrendű tagokat, hanem itt ugyanazt a tagot adjuk hozzá perturbatíven a sorhoz többedrendben. A nagykanonikus állapotösszeghez minden N-re fel kell összegezni; a kérdés tehát, hogy hogyan viselkedik ez aszimptotikusan N függvényében. A sorösszegzésnek egyébként létezik folytatása, melyhez bevezethetnénk a b_3, b_4, b_5 stb. klaszterintegrálokat is (lásd [1] könyv), most azonban mi csak arra voltunk kíváncsiak, hogy kvalitatíven hogyan működik ez a reális gázokra. Írjuk fel tehát a korrigált állapotegyenlet:

$$pV = k_B T \ln \mathcal{Z}. \tag{4.23}$$

Mi az $\ln \mathcal{Z}$? Ehhez a kanonikus állapotösszeg:

$$Z_N \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \underbrace{\exp\left(\frac{N^2}{2V} b_2 \right)}_{\substack{\text{kölcsönhatás} \\ \text{legegyszerűbb} \\ \text{közelítéséből}}}. \tag{4.24}$$

A nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \exp\left(\frac{N\varrho}{2} b_2 \right), \tag{4.25}$$

ahol $\varrho = N/V$ a rendszer sűrűsége, és az előbbi egyenlőség csak akkor igaz, ha ϱ fix. Most már látjuk, hogy tényleg ezt az exponenciális tagot kell csak megtartani, hiszen ez adja a legnagyobb járulékot, ugyanis:

$$\frac{n}{V} \equiv \varrho, \qquad \frac{N^3}{V^2} = N\varrho^2. \tag{4.26}$$

Gyakorlatilag tehát a sűrűség szerinti sorfejtés első elemét kaptuk meg. Ha a gáz nagyon ritka, akkor alig hatnak benne kölcsön az atomok vagy molekulák. Ha összenyomjuk őket, akkor egyre fontosabb lesz bennük a kölcsönhatás. Ezt figyelembe véve felösszegezhetjük a sort:

$$\mathcal{Z} = \exp\left(e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V e^{\frac{N b_2}{2V}} \right). \tag{4.27}$$

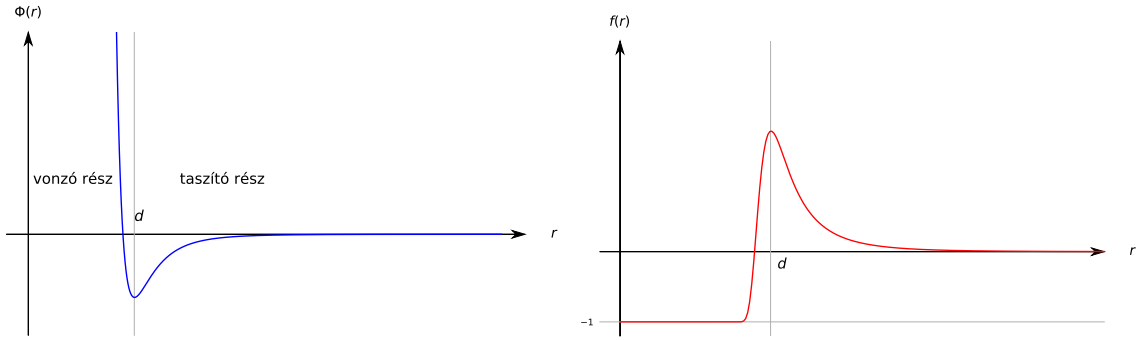
$$\frac{pV}{k_B T} = e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V e^{\frac{N b_2}{2V}}. \tag{4.28}$$

4.2. Van der Waals-állapotegyenlet

Ahhoz, hogy tovább tudjunk haladni, a b_2-ről érdemes még dolgokat megállapítani.

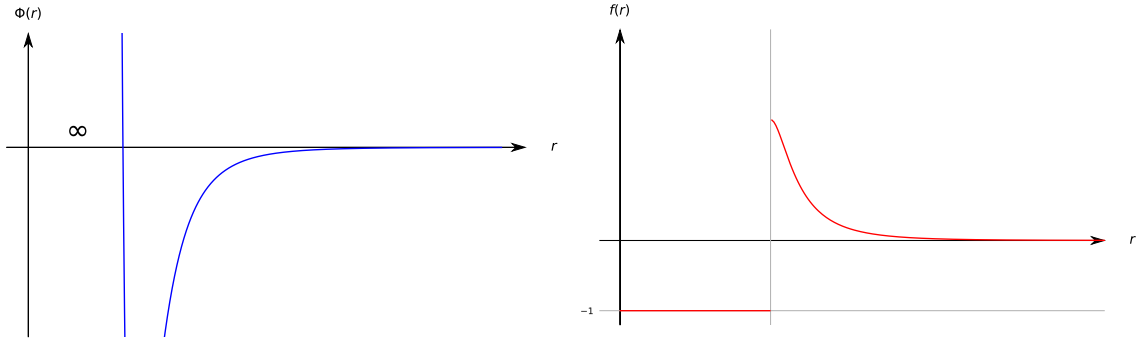
$$b_2 = 4\pi \int_0^\infty r^2 f(r) \mathrm{d}r, \tag{4.29}$$

ezt már el lehetne végezni, ha behelyettesítenénk a megfelelő kölcsönhatási energiát, de hogy az egyes tagok fizikai jelentéséről legyen infónk, boncolgassuk még picit. A függvény két szakasza fizikailag két különböző jelenséget ír le, mely a potenciálból jön; kis távolságon taszítás, nagy távolságon vonzás van (4.5. ábra). Azt az idealizációt alkalmazzuk, hogy a taszító szakaszon végtelen a potenciál (4.6. ábra), így két tag összegére bontható a b_2 integrál:



(a) Lennard–Jones-potenciál. **(b)** Mayer-függvény.

4.5. ábra. Lennard–Jones-potenciál és a Mayer-függvény.



(a) Potenciálgát. **(b)** Potenciálgát Mayer-függvénye.

4.6. ábra. Potenciálgát és ennek Mayer-függvénye.

$$b_2 = 4\pi \int_0^\infty r^2 f(r) \mathrm{d}r = 4\pi \int_0^d (-1) r^2 \mathrm{d}r + 4\pi \int_d^\infty (-\beta)\Phi(r) r^2 \mathrm{d}r, \tag{4.30}$$

ahol $\Phi(r)$ a kölcsönhatási energia. Tehát:

$$b_2 = -\frac{4\pi d^3}{3} - \frac{4\pi}{k_B T} \int_d^\infty \Phi(r) r^2 \mathrm{d}r. \tag{4.31}$$

Jelölések:

$$b_2 = -\frac{4\pi d^3}{3} - \frac{4\pi}{k_B T} \int_d^\infty \Phi(r) r^2 \mathrm{d}r \equiv -2b + \frac{2a}{k_B T}, \tag{4.32}$$

azaz:

$$a = -2\pi \int_d^\infty \Phi(r) r^2 \mathrm{d}r \quad \text{és} \quad b = \frac{2\pi d^3}{3}. \tag{4.33}$$

Használjuk ki azt, hogy:

$$F_N = -k_B T \ln Z_N = -k_B T \ln Z_N^{\text{id.g.}} - k_B T \frac{N^2}{2V} b_2 = F_N^{\text{id.g.}} - k_B T \frac{N^2}{2V} b_2. \tag{4.34}$$

Ebből meghatározhatjuk a nyomást:

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = \frac{k_B T N}{V} - k_B T \frac{N^2 b_2}{2V^2}, \tag{4.35}$$

ahol felhasználtuk, hogy:

$$F = -k_B T \ln Z \sim -k_B T N \ln V + \ldots \tag{4.36}$$

A nyomás összefüggése továbbalakítva:

$$p = \frac{k_B T N}{V}\left(1 - \frac{N}{2V} b_2\right) = \frac{k_B T N}{V}\left\{1 - \frac{N}{2V}\left(-2b + \frac{2a}{k_B T}\right)\right\}. \tag{4.37}$$

Érdemes ezt még alakítgatni:

$$p = \frac{k_B T N}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V} - \frac{Na}{k_B T}\right) = \frac{k_B T N}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2}{V^2} a. \tag{4.38}$$

Átrendezünk:

$$p + \frac{N^2}{V^2} a = \frac{k_B T N}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V}\right). \tag{4.39}$$

Ha ennek a reális gáznak kicsi a sűrűsége ($N/V \ll 1$):

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2} a\right)\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) = \frac{k_B T N}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(p + \frac{N^2}{V^2} a\right)(V - Nb) = k_B T N. \tag{4.40}$$

Ez a **Van der Waals-állapotegyenlet**. A paraméterek jelentése tehát: b a gázrészecskék egy effektív térfogata („kemény golyók”), ezt ki kell vonni a teljes térfogatból; az a pedig a vonzó potenciálból eredő járulék volt, mely csökkentő faktor a nyomással szemben. Felfoghatjuk ezutóbbit úgy, hogy a részecskék vonzák egymást, ennek kiszámolhatnánk a hatását egy adott felületre; ezt az eredő nyomást pedig befolyásolja a kölcsönhatás. Az [1] könyvben benne vannak még a további klaszterintegrálok is, meg lehet nézni.

4.3. Rotációs- és vibrációs módusok

Most klasszikus leírás következik, főleg magas hőmérsékleten lesz igaz. Mi történik akkor, ha belső szabadsági fokai is vannak a gáznak? Ez a rész a [2] feladatgyűjteményben van benne részletesen. A Hamilton-függvény:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \tag{4.41}$$

a további tagok a molekula szimmetria tulajdonságaiból következnek. Vegyünk először egy súlyzó alakú molekulát, mely tud forogni még egy tengely körül. Ha tehát forogni is tud, a Hamiltonhoz hozzájön még egy tag:

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{L^2}{2\Theta}. \tag{4.42}$$

Ha kvantumosan gondolkozunk:

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2\Theta} \quad \Rightarrow \quad \text{sajátértékek:} \quad \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}, \quad \text{ahol} \quad l \in \mathbb{Z}, \quad m = -l, \ldots, l. \tag{4.43}$$

A rotáció milyen újfajta részt ad az állapotösszeghez?

$$\exp\left(-\beta\mathcal{H} - \beta\frac{L^2}{2\Theta}\right). \tag{4.44}$$

Az állapotösszeg így:

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} z_{\text{rot}}^N, \tag{4.45}$$

ahol

$$z_{\rm rot} = \sum_{l,m} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}\right) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta k_B T}\right). \tag{4.46}$$

Ez nyilván minden megfigyelhető mennyiséghez ad majd járulékot. Határozzuk meg például először az energiát:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N^{(0)} - \overbrace{N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_{\rm rot}}^{\text{energia járulék}}, \quad \text{ahol} \quad Z_N^{(0)} \equiv \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2}. \tag{4.47}$$

Minél több a szabadsági fok, annál több mód marad az energia felvételére.

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_{\rm rot} = -\frac{1}{z_{\rm rot}} \frac{\partial z_{\rm rot}}{\partial \beta} = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}\right)}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}\right)}. \tag{4.48}$$

Itt most lehetne szórakozni a szummákkal, de mi csak az alacsony– és a magas hőmérsékletű határesetet vizsgáljuk. Legyen először $T \to 0$ azaz $\beta \to \infty$ ($l = 0, 1$ tag marad csak):

$$\frac{3\frac{\hbar^2}{\Theta} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{\Theta k_B T}\right)}{1 + 3\exp\left(-\frac{\hbar^2}{\Theta k_B T}\right)} \approx \frac{3\hbar^2}{\Theta} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{k_B T \Theta}\right). \tag{4.49}$$

Alacsony hőmérsékleten tehát a fajhő picit módosul, a rendszert felgerjesztjük az első gerjesztett állapotba. $E_0 = 0$ az alapállapoti energia, $E_1 = \hbar^2/\Theta$ az első gerjesztett állapot energiája, továbbá az energiakülönbség $\Delta = E_1 - E_0 = \hbar^2/\Theta$. Ezekkel a fajhő:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3\hbar^2}{\Theta} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{k_B T \Theta}\right) \frac{\hbar^2}{k_B T^2 \Theta} \tag{4.50}$$

Ilyet láttunk már korábbi tanulmányaink során is, hogy:

$$C = g k_B N \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2, \tag{4.51}$$

ahol g az állapot degenerációinak számát jelöli, a mi esetünkben g=3 az első gerjesztett állapot háromszoros degenerációjából jön.

Mi történik a $T \to \infty$ esetben?

$$z_{\rm rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{k_B T \Theta}\right). \tag{4.52}$$

Bevezetve az $x \equiv l(l+1)/k_B T$ jelölést ennek megváltozása:

$$\Delta x = \frac{(l+1)(l+2)}{k_B T} - \frac{l(l+1)}{k_B T} = \frac{l^2 + 3l + 2 - l^2 - l}{k_B T} = \frac{2(l+1)}{k_B T} \approx \frac{2l+1}{k_B T}. \tag{4.53}$$

Olyasmi történik tehát nagy hőmérsékleten, mintha ez a változó folytonosulna. Így ez a rotációs állapotösszeg:

$$z_{\rm rot} = \int_0^{\infty} {\rm d}x k_B T \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2\Theta} x\right) = k_B T \int_0^{\infty} {\rm d}x \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2\Theta} x\right) = \frac{2\Theta k_B T}{\hbar^2} = \frac{2\Theta}{\beta \hbar^2}. \tag{4.54}$$

Ez a képlet egyébként nagyon hasonlít arra, mint ami az ideális gáznál volt:

$$\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2}. \tag{4.55}$$

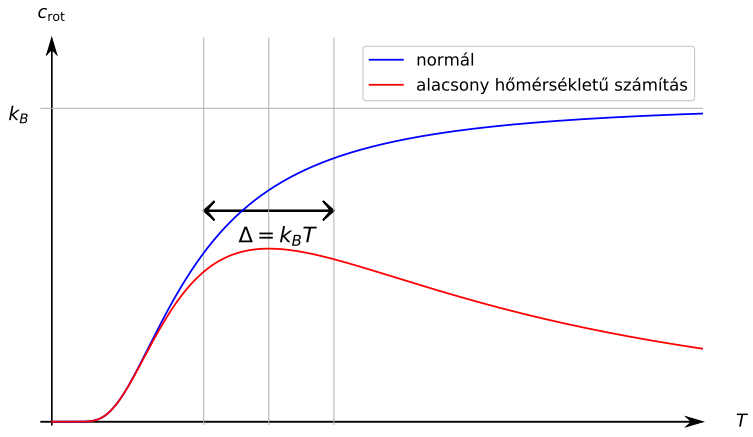
Határozzuk meg a rotációs módusok fajhőjét. Ehhez az energia:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{\text{rot}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(-\ln\beta) = \frac{1}{\beta} = k_B T. \tag{4.56}$$

Ez volt a forgó mozgáshoz tartozó energia magas hőmérsékleten. Tehát a fajhő:

$$c_{\text{rot}} = k_B N, \tag{4.57}$$

ami visszaadja a klasszikus eredményt (4.7. ábra).



4.7. ábra. Rotációs fajhő hőmérsékletfüggése.

A gerjesztési energia $k_B T$-nél van. Tehát kis hőmérsékletnél, ha nem érjük el a $\Delta \approx k_B T$ gerjesztési energiát, akkor a **rotációs módusok** még nem aktiválódnak. Vizsgáljuk most meg azt, ha a súlyzónk rezeghet is, ezeket hívjuk **vibrációs módusoknak**. A vibrációs módusoknak is van fajhő járuléka (oszcillátorokat összegzünk fel):

$$z_{\text{vibr}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right\} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{\hbar\omega n}{k_B T}\right). \tag{4.58}$$

Tudjuk, hogy ez egy mértani sor:

$$z_{\text{vibr}} = \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2k_B T}\right)\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}. \tag{4.59}$$

Ezzel az energia:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{\text{vibr}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]\right\}, \tag{4.60}$$

azaz:

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)-1} = \hbar\omega\left(\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right). \tag{4.61}$$

Ilyet már láttunk korábban is a bozonoknál, hogy:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \tag{4.62}$$

Ha $T \to 0$ van:

$$E \approx \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \tag{4.63}$$

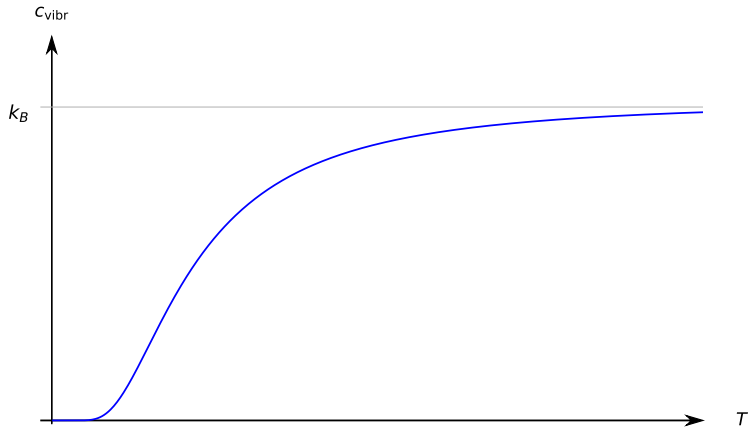
Ezzel a fajhő:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \tag{4.64}$$

Ha $T \to \infty$:

$$E \approx \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega / k_B T} = k_B T, \tag{4.65}$$

azaz megint visszakaptuk a klasszikus esetet (4.8. ábra). A vibrációs fajhő tehát ugyanúgy



4.8. ábra. Vibrációs fajhő hőmérsékletfüggése.

viselkedik, mint a rotációs.

Nézzük meg még azt, hogy magas hőmérsékleten mit várhatunk a különböző rendszerek fajhőjére. Ehhez szükségünk lesz az ekvipartíció tétel általános formájára.

$$Z_N \approx \ldots \int \mathrm{d}^3 q_1 \ldots \mathrm{d}^3 q_N \mathrm{d}^3 p_1 \ldots \mathrm{d}^3 p_N e^{-\beta \mathcal{H}(q_1,\ldots,q_N,p_1,\ldots,p_N)}. \tag{4.66}$$

Nézzük meg ezt a kifejezést:

$$\left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle = \frac{1}{Z_N} \int \mathrm{d}^3 q_1 \ldots \mathrm{d}^3 q_N \mathrm{d}^3 p_1 \ldots \mathrm{d}^3 p_N q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} e^{-\beta \mathcal{H}(q_1,\ldots q_N,p_1,\ldots p_N)}. \tag{4.67}$$

Itt a várható érték képzésénél tetszőleges általános koordináta- vagy impulzus is megjelenhet. Ha elvégezzük az alábbi deriválást kapjuk, hogy:

$$\frac{\partial}{\partial q_k}\left[q_k e^{-\beta\mathcal{H}}\right] = e^{-\beta\mathcal{H}} - \beta q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} e^{-\beta\mathcal{H}}. \tag{4.68}$$

Ezt felhasználva kapjuk, hogy:

$$\left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle = \frac{1}{Z_N} \int \mathrm{d}^3 q_1 \ldots \mathrm{d}^3 q_N \mathrm{d}^3 p_1 \ldots \mathrm{d}^3 p_N \left\{ k_B T e^{-\beta\mathcal{H}} - k_B T \frac{\partial}{\partial q_k}\left[q_k e^{-\beta\mathcal{H}}\right] \right\}, \tag{4.69}$$

ahol az utolsó tag integrálja a felső és az alső határokon is eltűnik. Azaz végezetül kapjuk, hogy:

$$\left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T, \quad \text{általánosan pedig} \quad \left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_l} \right\rangle = k_B T \delta_{kl}. \tag{4.70}$$

Nézzük meg példaként a szabad részecskét:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad \left\langle p \frac{p}{m} \right\rangle = k_B T \quad \Rightarrow \quad 2 \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = k_B T \quad \Rightarrow \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \tag{4.71}$$

Ha $\mathcal{H} \sim p^2; q^2$, akkor az energia mindig $\sim k_B T/2$.

Ideális gáznál:

$$N \cdot 3 \frac{1}{2} k_B T = E. \tag{4.72}$$

Oszcillátornál:

$$\mathcal{H} \sim p^2 + q^2 \quad \Rightarrow \quad E \approx N \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = N k_B T. \tag{4.73}$$

4.4. Debye–Hückel-elmélet (1925)

Ez az elektrolitok elmélete (sok szempontból is gyenge lábakon áll, de jól megmagyarázza a jelenségeket). Vegyünk például NaCl-ot, ezt beledobjuk vízbe. Ekkor lesz belőle:

$$\mathrm{NaCl_{(s)}} = \mathrm{Na^+_{(aq)}} + \mathrm{Cl^-_{(aq)}}. \tag{4.74}$$

Feltételezések:

- Csak a Coulomb-kölcsönhatást vesszük figyelembe, mert ez hosszú hatótávú, a többi gyorsan lecseng.
- Az oldat és az oldószer permittivitása ugyanaz.
- Az ionokat gömbnek tételezzük fel, nem polarizálhatóak és egyenletesen töltöttek.
- Az ionok közötti kölcsönhatási energia kicsi a $k_B T$-hez képest.
- „Erős elektrolitok", azaz teljesen disszociáltak, azaz az előző összefüggés igaz rájuk.

A Coulomb-kölcsönhatás miatt az azonos töltésűek taszítják, az ellentétesek vonzák egymást, tehát mondjuk egy pozitív körül negatívak lesznek (4.9. ábra). A központi ion körül ún. „ion-atmoszféra" alakul ki. Összességében ennek árnyékoló hatása van. Számoljuk ki a központi atom potenciálját! Ehhez használjuk fel a Poisson-egyenletet:

$$\triangle \varphi(\boldsymbol{r}) = -\frac{4\pi \varrho(\boldsymbol{r})}{\varepsilon}. \tag{4.75}$$

Mi itt a $\varrho(\boldsymbol{r})$ töltéssűrűség?

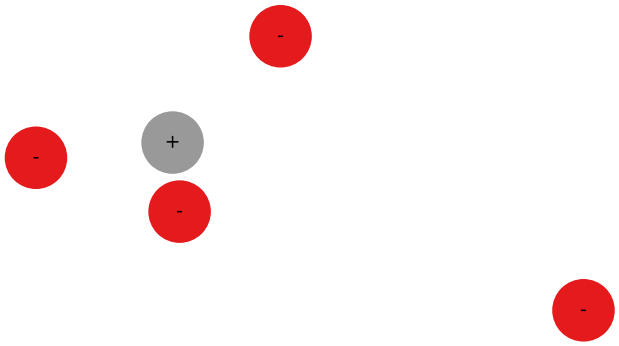
$$\varrho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\text{i: ion típusok}} \varrho_i(\boldsymbol{r}). \tag{4.76}$$

Ez kifejtve:

$$\varrho_i(\boldsymbol{r}) = z_i e n_i(\boldsymbol{r}), \tag{4.77}$$

ahol z_i az i-edik típusú töltés e egységekben (az ion vegyértéke). Magas hőmérsékleten vagyunk, tehát a Boltzmann-eloszlás leírja az n részecskeszámsűrűséget, azaz:

$$n_i(\boldsymbol{r}) = n_i^0 e^{-\beta e z_i \varphi(\boldsymbol{r})}. \tag{4.78}$$



4.9. ábra. Központi pozitív ion körül negatív ionok.

Ezzel a Poisson-egyenlet:

$$\triangle\varphi(\boldsymbol{r}) = -4\pi \sum_i \frac{z_i e}{\varepsilon} n_i^0 e^{-\beta e z_i \varphi(\boldsymbol{r})}. \tag{4.79}$$

Feladatunk ezt a differenciálegyenletet megoldani. Ezt így ilyen formában nem igazán lehet megoldani, tehát sorfejtünk.

$$\triangle\varphi(\boldsymbol{r}) \approx \underbrace{-4\pi \sum_i \frac{z_i e}{\varepsilon} n_i^0}_{\text{0: töltéssemlegesség}} + 4\pi \sum_i \frac{(z_i e)^2}{\varepsilon} n_i^0 \beta\varphi(\boldsymbol{r}) + \dots. \tag{4.80}$$

Itt felhasználtuk, hogy az elektrolit összességében töltéssemleges, azaz:

$$\sum_i z_i e n_i = 0. \tag{4.81}$$

Ezzel kapjuk, hogy:

$$\triangle\varphi(\boldsymbol{r}) = \kappa^2 \varphi(\boldsymbol{r}), \quad \text{ahol} \quad \kappa^2 = 4\pi \sum_i \frac{(z_i e)^2}{\varepsilon} n_i^0 \beta. \tag{4.82}$$

Mivel a végtelenben lecsengés van, ezért ennek a megoldása:

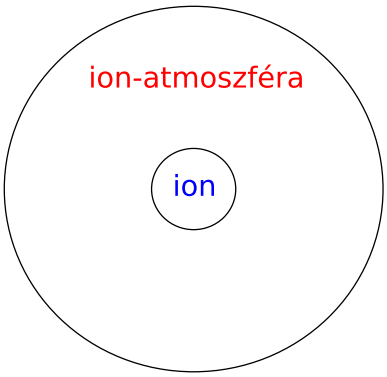
$$\varphi(\boldsymbol{r}) = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \tag{4.83}$$

Legyen megint egy központi atomunk és a hozzá tartozó ion-atmoszféra (4.10. ábra). Határozzuk meg még az A paraméter értékét! Az ionoknak véges méretük van, tehát ennél közelebb (a) nem kerülhetnek egymáshoz. Emiatt az ionokon belül ($r < a$) esetén a potenciál $z_i e/r$ alakú. A értékét a határfeltételek illesztéséből kaphatjuk meg:

$$-\varepsilon \frac{\partial\varphi(r)}{\partial r}\bigg|_{r=a} = \frac{\varepsilon A}{r^2} e^{-\kappa r}(1+\kappa r)\bigg|_{r=a} = \frac{z_i e}{a^2}. \tag{4.84}$$

Ebből A:

$$A = \frac{z_i e}{\varepsilon} \frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a}, \tag{4.85}$$



4.10. ábra. Központi atom és ion-atmoszféra.

azaz a Laplace-egyenlet megoldása:

$$\varphi(r) = \frac{z_i e}{\varepsilon(1+\kappa a)} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}, \tag{4.86}$$

ez az effektív tere az i ionnak.[22]

4.5. Erősen kölcsönható rendszerek

Komplex, egymással nemlineárisan kölcsönható rendszerek komplex viselkedést hoznak létre.

Általában a dolgok a rendezetlenebb irányba mennek, azonban külső hatásra (például hőmérséklet) elképzelhető az is, hogy rendezettebb állapot alakul ki. A rendszer bizonyos pontok környékén viselkedik általában kritikusan; ehhez a paramétereket kell megfelelően változtatni. Ezen kritikus pontokat szokás fázisátalakulásoknak nevezni, hiszen két különböző fázist választanak el; az átalakulás során látens hő keletkezhet. Vannak az elsőrendű– és másodrendű fázisátalakulások, másodrendű fázisátalakulás során nem keletkezik látens hő.

Főként *ferromágneses* és *anti-ferromágneses* jelenségekkel fogunk foglalkozni. Alapvetően hogy a spinek a rendszerben felfelé vagy lefelé állnak, nem befolyásolja a rendszer energiáját, nem tudnak dönteni, hogy merre álljanak. Viszont apró külső hatások – mint például külső mágneses tér – hatására az egyik irányba billenhetnek a kis mágnesek. Ha nincs tér, hirtelen el kell dönteni, hogy melyik irány legyen; csak eddig van szimmetria. Másodrendű fázisátalakulásoknál megváltozik a szimmetriacsoport, spontán szimmetriasértés következik be.

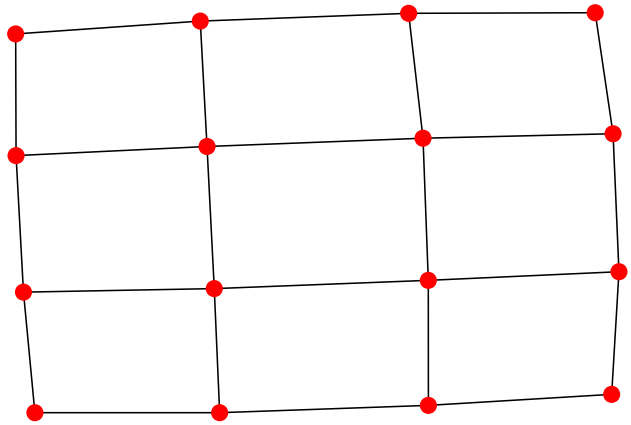
Magas hőmérsékleten a mágneses momentumok átlaga 0 a rendezetlenség miatt. Kritikus pont alatt választani kell a rendszernek. A fázisátalakulásnál klaszterek alakulnak ki; a foltok méretének van egy tipikus értéke, mely exponenciális farkú eloszlást követ, ez a klaszterméret.

Nézzük az alábbi analógiát: az emberek két különböző álláspontot foglalhatnak el; beszélgetnek, azaz egymással kölcsönhatnak, így változhat a véleményük. Ők is klaszterekbe rendeződnek a véleményüknek megfelelően. A hőmérsékletnek a véleményváltozás felel meg (gyors véleményváltozás esetén magas hőmérséklet). Hűtés hatására bemerevednek egy álláspontba, ezáltal egyre nagyobb klaszterek alakulnak ki. A kritikus pontnál óriás méretű klaszterek vannak; itt történnek a legizgalmasabb dolgok.

[22] Sok csalás volt ebben, például ez az egész vízben van, annak van dipólja, viszont ilyenekkel most nem foglalkozunk, mert a formula ettől még igaz.

Pontosan megérteni egy ilyen rendszert nagyon nehéz, hiszen meg kellene határozni hozzá az állapotösszeget. Egyszerűbb a nem egzakt leírásmód: általában átlagtér elméletet alkalmazunk, azaz nem egyesével vesszük figyelembe a külső hatásokat, hanem ezen külső hatások együttes hatását vizsgáljuk csak, ezáltal kvalitatív információkat kaphatunk a viselkedésről.

A Bose-kondenzáció az egyetlen olyan fázisátalakulás, mely nem kölcsönható rendszereknél jelenik meg, különben mindig kell kölcsönhatás a fáziátalakuláshoz. Most mágneses rendszerekkel foglalkozunk. Van egy rácsunk (4.11. ábra), ülnek benne az ionok, közöttük vezetési elektronok, meg néhány lokalizált elektron. Összességében van a lokalizált elektronoknak $\hat{L}$ pályaimpulzusmomentumunk és $\hat{S}$ spinük.

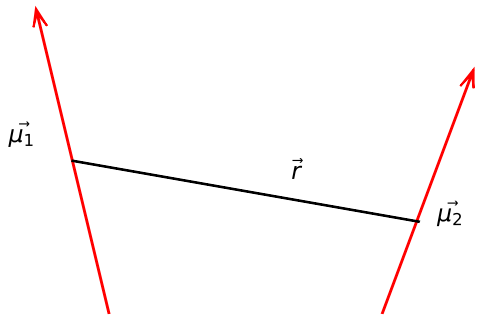


4.11. ábra. Rácspontok, közöttük delokalizált elektronokkal.

A mágneses momentum:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -g_J \mu_B \hat{\boldsymbol{J}}. \tag{4.87}$$

Két mágneses momentum egymással kölcsön tud hatni (4.12. ábra). Klasszikus elektrodina-



4.12. ábra. $\boldsymbol{\mu_1}$ és $\boldsymbol{\mu_2}$ mágneses momentumok.

mikából volt, hogy két mágneses momentum kölcsönhatásának Hamiltonija:

$$\mathcal{H}_{d-d} = \frac{\mu_0}{4\pi}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_1\boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3\frac{(\boldsymbol{\mu}_1\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\mu}_2\boldsymbol{r})}{r^5}\right). \tag{4.88}$$

A karakterisztikus energia meV nagyságrendű, míg a szobahőmérséklet $\sim 25\,\mathrm{meV}$. Ha ezt az egészet megkvantálnánk, a hőmérsékleti fluktuációk szétütnének mindent, egyáltalán nem

lennének mágneses jelenségek. Kell még tehát valami ezen jelenségek megmagyarázásához. A diamágnesség, paramágnesség volt már, itt most az anti-ferromágnességgel és a ferromágnességgel akarunk foglalkozni.

4.5.1. Direkt kölcsönhatás

Vizsgáljunk két darab elektront. A teljes hullámfüggvény felírható úgy, mint egy koordinátától és egy spintől függő rész szorzata:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, s_1, s_2) = \Phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(s_1, s_2). \tag{4.89}$$

A spinfüggő részt úgy szoktuk megválasztani, hogy triplet, vagy szinglet legyen. A két elektron között továbbá van Coulomb-kölcsönhatás is. Mivel az elektronok fermionok, ezért a teljes hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lennie. A Φ-t kell tehát jól megválasztani, attól függően, hogy triplet vagy szinglet állapottal dolgozunk. Ennek következtében az egész rendszer energiája is más lesz a két esetben. A hidrogénnél például ugye vannak s, p, d, f pályák, viszont itt kölcsönhatás is van, ez módosítja a helyzetet. Ha alacsony energián vagyunk, akkor a két legalsó állapotot hagyjuk meg, és arra írunk fel egy effektív elméletet. Az effektív Hilbert-tér elemei: $|\text{triplet}\rangle$ és $|\text{szinglet}\rangle$. A két állapot energiáinak különbsége pedig:

$$\varepsilon_{\text{triplet}} - \varepsilon_{\text{szinglet}} = -2J. \tag{4.90}$$

A rendszer teljes spine:

$$\hat{\boldsymbol{S}}_{\text{tot}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2, \tag{4.91}$$

ami tudja azt, hogy:

$$\hat{S}^2_{\text{tot}} \left|\text{triplet}\right\rangle = 1 \left|\text{triplet}\right\rangle, \tag{4.92}$$

és

$$\hat{S}^2_{\text{tot}} \left|\text{szinglet}\right\rangle = 0 \left|\text{szinglet}\right\rangle. \tag{4.93}$$

Az ehhez tartozó effektív Hamilton-operátor:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \varepsilon_s + \frac{1}{2}(\varepsilon_t - \varepsilon_s)\hat{S}^2_{\text{tot}}. \tag{4.94}$$

Ebből kölcsönhatás úgy lesz, hogy:

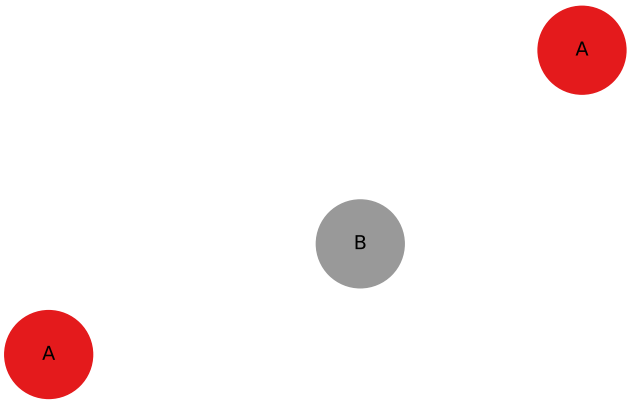
$$\hat{S}^2_{\text{tot}} = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) = \hat{S}^2_1 + \hat{S}^2_2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2. \tag{4.95}$$

Ezt szokás **Heisenberg-kölcsönhatásnak** is nevezni. Ez ugye irányfüggő lesz az $\hat{S}_1\hat{S}_2$ miatt. Ha az ionok egymástól távol vannak, a hullámfüggvényeik kevésbé hatnak át, a kölcsönhatás kicsi lesz, tehát nem képes megmagyarázni a magas hőmérsékletű mágneses viselkedést. A következő lépés ekkor az **indirekt kölcsönhatás**. Az ionok spinjei kölcsönhatnak, ezek távol vannak egymástól, viszont közöttük vannak vezetési elektronok. A két ion elektronjának spinje a vezetési elektronokon keresztül kölcsön fognak hatni. Legyen a felfelé és lefelé álló spinű elektronok sűrűsége $\varrho_\uparrow(\boldsymbol{r})$ és $\varrho_\downarrow(\boldsymbol{r})$. Két eset van:

$$\begin{aligned} \varrho(\boldsymbol{r}) &= \varrho_\uparrow(\boldsymbol{r}) + \varrho_\downarrow(\boldsymbol{r}), \quad \text{uniform,} \\ \sigma(\boldsymbol{r}) &= \varrho_\uparrow(\boldsymbol{r}) - \varrho_\downarrow(\boldsymbol{r}), \quad \text{nem uniform, Ruderman–Kittel-oszcilláció.} \end{aligned} \tag{4.96}$$

Hosszú levezetések után olyanhoz jutunk, hogy:

$$\mathcal{H} = -2J(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)\boldsymbol{S}_1\boldsymbol{S}_2, \tag{4.97}$$



4.13. ábra. Két típusú ion: „A” típusú mágneses, „B” típusú pedig nem.

ez a Ruderman–Kitter–Kasuya–Yosida-kölcsönhatás. Látható, hogy a Hamiltoni az ionok távolságától függ.

Van még olyan is, hogy **szuper kicserélődés** (4.13. ábra). A rácsban két típusú ion van, az egyik mágneses, a másik nem. A „B” lokalizált elektronjain keresztül tudnak kölcsönhatni, tehát összességében így is lesz a spinek között egy kölcsönhatás. Ezek konkrét szilárdtestfizikai problémák, ki lehetne számolni, de a mi esetünkben annyira nem lényegesek. Nem kell lemenni a dolgok legmélyére, hanem elég az, ha megsejtünk dolgokat. Az egyes modelleknél például azt mondjuk, hogy a spineket összeszorozzuk, majd megfelelően súlyozva összeadjuk. A teljes pályaimpulzusmomentummal kéne számolni, de itt jó lesz nekünk simán a spin is.

4.5.2. Izotróp Heisenberg-modell

A Hamilton-operátort az határozza meg, hogy a spinek egymással kölcsönhatnak.

$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{i,j \\ i<j}} J_{ij} \hat{\boldsymbol{S}}_i \hat{\boldsymbol{S}}_j. \tag{4.98}$$

Az ilyen típusú modelleket még tovább lehet általánosítani, visszatérünk rá később. Érdemes észrevenni, hogy az $\hat{S}$-ek operátorok, ami egy nagyon magas dimenziós Hilbert-teret eredményez. Például a feles spin két dimenziós Hilbert-teret ad, ha N darab van belőle, akkor $2N$ dimenziós a Hilbert-tér, tehát valós méretű rendszernél szinte lehetetlen egy ilyet szimulálni. Azzal a feltételezéssel éltünk itt, hogy csak párkölcsönhatások léteznek, a Hamiltoni ezeknek az összege, tehát nincsen például három spin kölcsönhatás. Ha lemennénk a kvantummechanika mélyére, akkor azt találnánk, hogy valóban csak párkölcsönhatások vannak.

Mivel skalárszorzás van, ezért van $\mathcal{O}(3)$ (forgás)szimmetria. Ezt el tudjuk rontani külső térrel. Legyen például ez a külső tér mágneses tér:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \hat{\boldsymbol{S}}_i \hat{\boldsymbol{S}}_j - g\mu_B \sum_i \boldsymbol{B} \hat{\boldsymbol{S}}_i. \tag{4.99}$$

Első közelítésben feltesszük, hogy a mágneses mező homogén. Itt μ_B a Bohr-magneton, g pedig a g-faktor. Ha tényleg csak az elektron spinjéből származó tagok szerepelnek a Hamiltoniban, akkor $g{=}g_e{\approx}{-}2$, különben pedig a Landé-faktoros g-t használjuk.

Alapból ugye vákuumban a:

$$\mu_0 \boldsymbol{H} = \boldsymbol{B} \tag{4.100}$$

összefüggés lenne érvényes. Anyagban a helyzet módosul:

$$\mu_0\mu_r \boldsymbol{H} \neq \boldsymbol{B}, \tag{4.101}$$

ugyanis benne kölcsönhatások is vannak. Most összességében ez a μ_r a spinek közötti kölcsönhatásért felelős, ezért benne van már minden, tehát akkor sem bonyolódik el a helyzet, ha anyagban vagyunk, mert már a J_{ij} tartalmazza. Izotróp esetben (például ha köbös rácsba rakjuk bele a spineket):

$$\hat{\boldsymbol{S}}_i \hat{\boldsymbol{S}}_j = \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z. \tag{4.102}$$

Anizotróp esetnél:

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + \Delta S_i^z S_j^z). \tag{4.103}$$

Itt Δ valamekkora, itt sem nézünk meg rá normális levezetést (általában elég illeszteni rá valamit). Ennek két határesetét vizsgáljuk meg. Az egyik a $\Delta \to 0$ eset, ez az ún. **XY-modell**, ezt meg lehet oldani egzaktul, csak ilyen rendszer a valóságban nincs. A másik eset, ha Δ dominál:

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z. \tag{4.104}$$

$\hat{S}^z$ bázison dolgozva ilyen esetben diagonális lesz. Tudjuk, hogy $\hat{S}^z$:

$$\hat{S}^z = \frac{1}{2}\sigma^z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{4.105}$$

ahol $\hat{\sigma}^z$ az egyik Pauli-mátrix.[23] Használjuk az alábbi szokásos jelölést a felfelé- és lefelé álló spinekre:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{4.106}$$

Könnyen látható, hogy:

$$\hat{\sigma}^z |\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle, \quad \hat{\sigma}^z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle. \tag{4.107}$$

Itt egyébként mindenhol a $\hbar = 1$ egységrendszert használjuk, és a további konstansokat is beolvasztjuk a J_{ij}-be. Tegyük fel, hogy két db spinünk van, ez a legegyszerűbb eset. Ekkor a Hamilton-operátor 4×4-es. Nézzük meg az alábbi állapotot például:

$$|\uparrow\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ 0\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{4.108}$$

Ha 4 spinünk van, akkor ezt a kifejezést a következőképp kell értelmezni:

$$\hat{S}_2^z \hat{S}_4^z = \mathbb{I} \otimes S^z \otimes \mathbb{I} \otimes S^z. \tag{4.109}$$

Számolás szintjén ilyenekkel nem foglalkozunk, ez csak szimulálásnál fontos.

Nézzük most ezt az állapotot:

$$|s\rangle, \quad \text{ahol} \quad s = \pm 1. \tag{4.110}$$

Ha hattatjuk az $\hat{S}_i^z$ operátort egy N spinből álló összetett állapotra:

$$\hat{S}_i^z |s_1, s_2, \ldots s_N\rangle = \frac{1}{2} s_i |s_1, \ldots, s_N,\rangle \tag{4.111}$$

azaz a teljes $\mathcal{H}$-nak az $|\boldsymbol{s}\rangle$ állapot sajátállapota.

[23] Pauli-mátrixok:

$$\hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

4.6. Ising-modell

Az Ising-modell legegyszerűbb változata az, ha ± 1 diszkrét spinjeink vannak, és a kölcsönhatás teljesen homogén. A Hamilton-függvény egyik felírási módja:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} J_{ij} s_i s_j, \tag{4.112}$$

ahol a spinbeállás a rendszerben

$$s_i = \begin{cases} +1, & \text{felfelé álló spin} \\ -1, & \text{lefelé álló spin,} \end{cases} \tag{4.113}$$

értéket vehet fel. Ez a leírás általánosítható tetszőleges kétállapotú rendszerre is. Legyen két spinünk, s_i és s_j:

$$s_i s_j = \begin{cases} +1, & \text{ha ugyanabba az irányba áll } s_i \text{ és } s_j \\ -1, & \text{ha ellentétes irányba áll } s_i \text{ és } s_j. \end{cases} \tag{4.114}$$

Ha ki akarjuk fejezni azt, hogy mennyi energiát ad hozzá a rendszerhez az, hogy ugyanabba vagy az ellentétes irányba állnak-e a spinek, kifejezhetjük úgy, mint:

$$J_{ij} s_i s_j, \quad \text{ahol} \quad J_{ij} = J_{ji}, \tag{4.115}$$

ahol J_{ij} a köztük lévő kölcsönhatás erősségét fejezi ki. Ha fel akarjuk ezt összegezni a teljes rendszerre:

$$\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} J_{ij} s_i s_j = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} s_i s_j, \tag{4.116}$$

ahol feltételeztük, hogy a kölcsönhatás szimmetrikus. Ha betesszük még külső mágneses térbe is a rendszert, akkor a teljes energia:

$$E = -\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} J_{ij} s_i s_j - \sum_i h_i s_i. \tag{4.117}$$

4.6.1. 1D-s ferromágneses Ising-modell

Létezik az előzőnek egy ravasz egyszerűsítő elképzelése, amikor csak $1D$-s rendszerre korlátozódunk. Az energia:

$$E = -J \sum_{i=1}^{N} s_i s_{i+1} - h \sum_i s_i, \tag{4.118}$$

ahol az egyszerűség kedvéért feltettük, hogy csak a szomszédos spinek között van kölcsönhatás, periodikus a határfeltétel, továbbá csak egyféle J és h van. Több dimenzióra ez a modell úgy általánosítható, hogy:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i, \tag{4.119}$$

ahol $\langle i, j \rangle$ azt jelöli, hogy csak első szomszédok között van kölcsönhatás.[24] Ha J pozitív, akkor van alacsonyabb energiás állapotban, ha ugyanúgy állnak. Ha azonos irányba szeretnek beállni ferromágnesről, ha ellentétes irányba szeretnek beállni antiferromágnesről beszélünk.

Ferromágnes esetén alacsonyabb az E, ha $s_i s_j > 0$, azaz $J > 0$ kell. Antiferromágnesnél pont ellentétes a helyzet: $s_i s_j < 0$, azaz $J < 0$ kell, azaz:

$$\mathcal{H} \Rightarrow J, \qquad \text{ha} \quad \begin{cases} s_i = 1; & s_j = 1 \\ s_i = -1; & s_j = -1, \end{cases} \tag{4.120}$$

$$\mathcal{H} \Rightarrow -J, \quad \text{ha} \quad \begin{cases} s_i = 1; & s_j = -1 \\ s_i = -1; & s_j = 1. \end{cases} \tag{4.121}$$

Ha általánosan nézzük, azaz bármely spin bármely másikkal kölcsönhathat, az energia:

$$E = -\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} J_{ij} s_i s_j - \sum_i h_i s_i, \tag{4.122}$$

ahogy már korábban is volt. Ha hálózatokra alkalmaznánk ezt a modellt, akkor értelmezhetjük például úgy, hogy az embereknek vannak tartós kapcsolataik. Ha $J_{ij} \neq 0$, akkor a hálózat két pontja/tagja ismeri egymást:

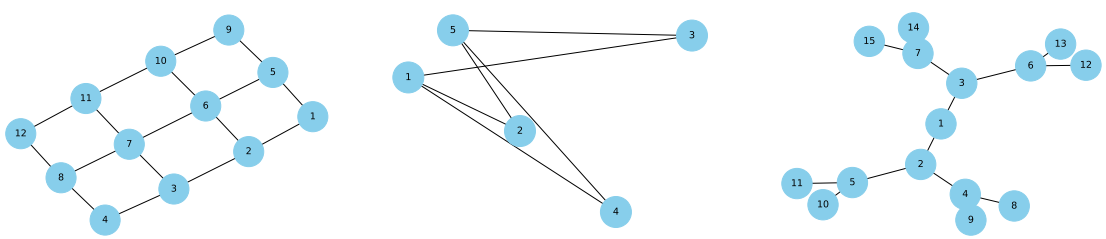
$$J_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{ha nincsenek összekötve a hálózatot leíró gráfon,} \\ 1, & \text{ha össze vannak kötve a gráfon.} \end{cases} \tag{4.123}$$

Külső mágneses tér nélkül az $1D$-s Ising-modell alapállapota $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \ldots$ vagy $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow \ldots$ kétszeresen degenerált. Ez az energetikailag legkedvezőbb eset. A távolság közöttük nagy. Ha ezt át akarjuk forgatni, akkor bekapcsolunk mágneses teret:

$$E' = -h \sum_i s_i, \tag{4.124}$$

ahol h-t azért emeltük ki, mert h minden spinre ugyanúgy hat. Célunk megvizsgálni egy ilyen rendszer termodinamikai tulajdonságait, azonban ehhez nem elég csak az alapállapotot ismernünk.

[24] A szomszédosság egyébként többféleképpen is megvalósulhat, legegyszerűbb esetben valóban az egymáshoz legközelebbiek vannak összekötve a gráfon, azaz ezek a szomszédok (4.14a. ábra). Például a Cayley-fa egzaktul megoldható (4.14c. ábra).



(a) Szomszédos kapcsolat. **(b)** Random gráf. **(c)** Cayley-fa.

4.14. ábra. Szomszédosság különböző lehetséges megvalósulásai.

4.6.2. 2D-s Ising-modell

Most nézzük meg a $2D$ Ising-modellt, ahol szintén első szomszéd kölcsönhatást vizsgálunk csak. Az energia:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \sum_i h_i s_i = E_{\boldsymbol{s}}(N, \boldsymbol{h}). \tag{4.125}$$

Az állapotösszeg:

$$Z(T, N, \boldsymbol{h}) = \sum_{\boldsymbol{s}} e^{-\beta E_{\boldsymbol{s}}(N, \boldsymbol{h})}, \tag{4.126}$$

ahol h_i-t szokás még konjugált térnek is hívni.[25] Ami minket érdekel, az adott hőmérsékleten s_i-k várható értéke:

$$m_i(T, N, \boldsymbol{h}) \equiv \langle s_i \rangle = \sum_{\boldsymbol{s}} s_i \frac{e^{-\beta E_{\boldsymbol{s}}}}{Z} = \sum_{\boldsymbol{s}} s_i \frac{\exp\left\{\beta\Big(\sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j + \sum_i h_i s_i\Big)\right\}}{Z}. \tag{4.127}$$

Ez továbbírva:

$$m_i(T, N, \boldsymbol{h}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_i} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial h_i} F(T, N, \boldsymbol{h}). \tag{4.128}$$

Az $1D$ és $2D$ Ising-modellnél a Z állapotösszeget ki tudjuk számolni egzaktul. Legyen most uniform mágneses tér, azaz $h_i = h$, $\forall i$.

$$m \equiv \frac{1}{N} \sum_i m_i = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial h} F(T, N, h) \equiv -\frac{\partial f}{\partial h}, \tag{4.129}$$

ahol $f \equiv F/N$. Ez a normálás azért jó, mert így $m \in [-1, 1]$. Termodinamikából tudjuk, hogy elsőrendű fázisátalakulás például a víz fagyása, itt a termodinamikai potenciál első deriváltja ugrik. Ha valamely termodinamikai potenciál második deriváltja ugrik, az a másodrendű fázisátalakulás. Ennél magasabbrendű fázisátalakulás nincs (csak a folytonos fázisátalakulás). Mi itt a nagy probléma? Véges sok spinre ez jó, viszont ha $N \to \infty$, akkor bajok lehetnek; hasonlóan kell ezt elképzelni, mint $T = 0$-nál a Fermi-függvény betöltöttsége.

Véges N-re nézzük meg a $h \to 0$ határesetet. A mágnesezettség mindig 0 lenne, mert s_i antiszimmetrikus, $e^{-\beta E_{\boldsymbol{s}}}$ szimmetrikus, és kiátlagoljuk az összes s-re. Azonban nem ezt tapasztaljuk a valóságban. Nézzük most azt a sorrendet, hogy először $N \to \infty$ és utána $h \to 0$. Ekkor előfordulhat, hogy véges m-et kapunk. Ha van a rendszernek szimmetriája, és a kezdőfeltétel is szimmetrikus, akkor az egész folyamat során szimmetrikus marad. Ezzel csak az a baj, hogy a kezdőfeltétel általában nem szimmetrikus. Mivel

$$\frac{F(T, N, h)}{N} \equiv f(T, h), \tag{4.130}$$

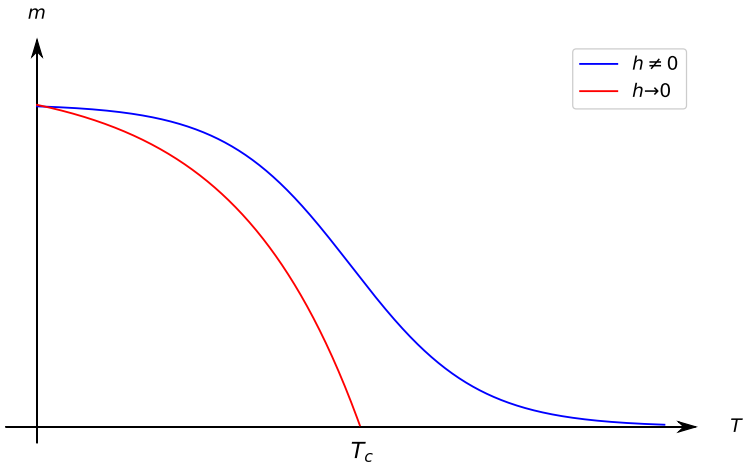
ezért f-nek már nincs N-függése, mert a termodinamikai potenciál extenzív.

$$m = -\frac{\partial f(T, h)}{\partial h}. \tag{4.131}$$

A $h \to 0$ esetnél van egy T_c *kritikus hőmérséklet*, ahol a mágnesezettség levág (ez a $2D$ Ising-modell esete), azonban ennél kisebb hőmérsékletnél van véges mágnesezettség (4.15. ábra). $1D$ Ising-modellnél a $T_c = 0$, azaz nincs fázisátalakulás. Az $1D$ és $2D$ eset egzaktul kiszámol-

[25] Rövidesen látni fogjuk, hogy ez az elnevezés azért célravezető, mert érvényes lesz itt is a már korábban bevezetett összefüggés:

$$\langle A \rangle = -\frac{\partial F}{\partial a}.$$



4.15. ábra. $2D$-s Ising-modellnél a mágnesezettség hőmérsékletfüggése h különböző értékeinél.

ható, tudjuk, hogy hogy néz ki a görbe. Magasabb dimenzióknál is van fázisátalakulás, viszont azok nem számolhatóak ki egzaktul. Átlagtér elméletnél minél feljebb megyünk dimenzióban, annál jobb a közelítés.

A statisztikus fizikai elemzéshez az állapotösszeget kell felírni. Mivel a spinek száma (N) rögzített, ezért a kanonikus állapotösszeget kell használni.

$$Z = \sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{s\})}, \tag{4.132}$$

ahol $\{s\}$ a spinállapotokat jelöli. Külső mágneses tér hiányában az állapotösszeg:

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp\left(\beta \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j\right). \tag{4.133}$$

Jó kérdés, hogy milyen N-nél vágjuk le a rácsot? Az érdekel minket, hogy hogyan viselkedik Z az $N \to \infty$ limeszben.

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{\langle i,j \rangle} e^{\beta \frac{J}{2} s_i s_j}, \tag{4.134}$$

ahol az $s_i s_j$ szorzattól függően:

$$\begin{cases} e^{\frac{\beta J}{2}} & \text{ha} \quad s_i s_j = +1 \\ e^{-\frac{\beta J}{2}} & \text{ha} \quad s_i s_j = -1. \end{cases} \tag{4.135}$$

Elvégezhetjük az alábbi felbontást:

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{\langle i,j \rangle} \left(\frac{1}{2} e^{-\frac{\beta J}{2}} (1 - s_i s_j) + \frac{1}{2} e^{\frac{\beta J}{2}} (1 + s_i s_j) \right), \tag{4.136}$$

azaz:

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{\langle i,j \rangle} \left(\operatorname{ch}\left(\frac{\beta J}{2}\right) + s_i s_j \operatorname{sh}\left(\frac{\beta J}{2}\right) \right). \tag{4.137}$$

1D-s lánc: A két végén határfeltételeket kell szabni:

- periodikus

- félvégtelen esetek (egy szomszéd a végén)
- vicces állapotok (pl. $N+1$ az első -1-szerese).

Az állapotösszeg:

$$Z_N = \mathrm{ch}^N\left(\frac{\beta J}{2}\right) \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{\langle i,j \rangle} \left(1 + s_i s_j \,\mathrm{th}\left(\frac{\beta J}{2}\right)\right). \tag{4.138}$$

Ez $1D$-ben:

$$Z_N = \mathrm{ch}^N\left(\frac{\beta J}{2}\right) \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{i=1}^{N} \left(1 + s_i s_{i+1} \,\mathrm{th}\left(\frac{\beta J}{2}\right)\right), \tag{4.139}$$

és definiáljuk, hogy $s_{N+1} = 0$. A produktum kifejtése:

$$1 + s_1 s_2 \,\mathrm{th}\left(\frac{\beta J}{2}\right) + \dots + s_1 s_2 s_3 s_4 \cdots + s_1 \underbrace{s_2 s_2}_{\substack{1, \text{ mivel azonos} \\ \text{spinek szorzata}}} s_3 + \dots. \tag{4.140}$$

A különböző spinek szorzata közül ugyanannyi -1 és $+1$ van, az összegük 0, azaz csak az 1 marad:

$$Z_N = \mathrm{ch}^N\left(\frac{\beta J}{2}\right) \cdot 2^N = \left[2 \,\mathrm{ch}\left(\frac{\beta J}{2}\right)\right]^N, \tag{4.141}$$

ahol 2^N azért jelenik meg, mert 2^N-szer adjuk össze az 1-et.

Ha azonos rendszerből van N db, akkor a teljes állapotösszeg 1 állapotösszegnek az N-edik hatványa.

$$Z_1 = 2 \,\mathrm{ch}\left(\frac{\beta J}{2}\right) = e^{\frac{\beta J}{2}} + e^{-\frac{\beta J}{2}}. \tag{4.142}$$

Olyan ez, mint egy kétállapotú rendszer $\exp\left(\frac{\beta J}{2}\right)$ és $\exp\left(-\frac{\beta J}{2}\right)$ energiákkal. 1D esetén átnevezhetjük a spineket a következőképp:

$$s_i s_{i+1} \equiv s'_i, \quad \text{és} \quad s_{i+1} s_{i+2} \equiv s'_{i+1}. \tag{4.143}$$

Ekkor bevezethetjük a duális rácsot: ha azonok előjelűek, akkor $\uparrow$, ha pedig ellentétesek, akkor $\downarrow$. Az eredeti összeállítást átírhatjuk ilyen spinkonfigurációra, ahol ezek az effektív spinek már nem hatnak kölcsön. Az új Hamiltoni:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i s'_i, \tag{4.144}$$

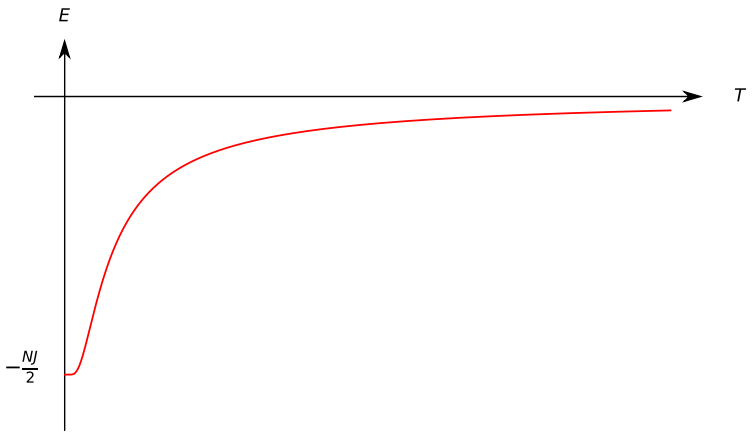
azaz olyan, mintha $J/2$ külső mágneses térben ülnének. Ez azért volt jó átalakítás, mert habár kölcsönható a rendszer, át lehetett transzformálni nem kölcsönhatóvá.

Határozzuk meg a rendszer energiáját:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln\left[2 \,\mathrm{ch}\left(\frac{\beta J}{2}\right)\right] = -N \frac{1}{2 \,\mathrm{ch}\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \cdot 2 \,\mathrm{sh}\left(\frac{\beta J}{2}\right) \frac{J}{2}, \tag{4.145}$$

azaz:

$$E = -\frac{NJ}{2} \,\mathrm{th}\left(\frac{\beta J}{2}\right) = -\frac{\beta J}{2} \,\mathrm{th}\left(\frac{J}{2 k_B T}\right). \tag{4.146}$$



4.16. ábra. Az energia hőmérsékletfüggése.

A 4.16. ábrán is látszik, hogy nincs olyan pont, ami fázisátalakulásra utalna. A probléma megoldható azonban periodikus határfeltételek mellett is. A produktumban az 1 mellett az s-ek szorzata is konstanst ad, tehát sh is megjelenik:

$$Z = \left(2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\beta J}{2}\right)\right)^N + \left(2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\beta J}{2}\right)\right)^N. \tag{4.147}$$

Ha vesszük az $N \to \infty$ határesetet, akkor visszakapjuk az előzőt.

Több dimenzió:
Kiderült, hogy $2D$-ben is megoldható az Ising-modell; a duális spinprobléma áttranszformálható az eredetibe, és az összevetésből számolható a fázisátalakulás. Az a feltétel jön ki rá, hogy:

$$\frac{J}{2k_B T_c} = 0.4407, \tag{4.148}$$

ahol ugye T_c-t nevezzük Curie-hőmérsékletnek.
Más rácsra (pl. háromszög, hatszög) más lesz a számérték. Eddig nem volt külső mágneses tér, mi történik, ha azt bekapcsoljuk?

1D-s lánc:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2}\sum_{i=1}^{N} s_i s_{i+1} - \sum_{i=1}^{N} s_i m H, \quad \text{ahol} \quad s_{N+1} = s_1, \tag{4.149}$$

és m a mágneses momentum nagysága. Ezt továbbírva kapjuk:

$$\mathcal{H} = -mH\sum_{i=1}^{N} s_i - \frac{J}{2}\sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j. \tag{4.150}$$

Az i-edik mágneses momentum ekkor $\mu_i = m s_i$, energiája pedig $-\mu_i H$. Az állapotösszeg:

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N \pm 1} \exp\left(\beta\Big(mH\sum_i s_i + \frac{J}{2}\sum_i s_i s_{i+1}\Big)\right), \tag{4.151}$$

ami átírható, mint:

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N \pm 1} \boldsymbol{K}(s_1, s_2)\boldsymbol{K}(s_2, s_3)\dots\boldsymbol{K}(s_N, s_1). \tag{4.152}$$

Itt $\boldsymbol{K}(s,s')$ mátrix, mégpedig:

$$\boldsymbol{K}(s,s') = \exp\left(\frac{mH}{2k_BT}(s+s') + \frac{J}{2k_BT}ss'\right). \tag{4.153}$$

Az s_i-k összegét számolhatjuk úgy, mint:

$$\sum_i s_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{s_i + s_{i+1}}{2}, \tag{4.154}$$

amivel az állapotösszeg:

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N \pm 1} \exp\left(\beta\Big(\frac{mH}{2}\sum_i (s_i + s_{i+1}) + \frac{J}{2}\sum_i s_i s_{i+1}\Big)\right). \tag{4.155}$$

$\boldsymbol{K}(s,s')$ alakja:

$$\boldsymbol{K}(s,s') = \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{mH}{k_BT} + \frac{J}{2k_BT}\right) & \exp\left(-\frac{J}{2k_BT}\right) \\ \exp\left(-\frac{J}{2k_BT}\right) & \exp\left(-\frac{mH}{k_BT} + \frac{J}{2k_BT}\right) \end{pmatrix}. \tag{4.156}$$

Ebből látható, hogy:

$$Z_N = \operatorname{Tr} \boldsymbol{K}^N. \tag{4.157}$$

Ezt hívjuk transzfermátrix-módszernek, mely általánosítható több dimenzióra is. Itt most:

$$Z_N = \operatorname{Tr} \boldsymbol{K}^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \tag{4.158}$$

ahol λ_+ és λ_- $\boldsymbol{K}$ sajátértékei. Az $N \to \infty$ esetben a nagyobb sajátérték dominálja az eredményt, tehát:

$$|\lambda_+| > |\lambda_-| \quad \text{esetben} \quad Z_N = \lambda_+^N \left(1 + \underbrace{\left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^N}_{\to 0}\right) \to \lambda_+^N. \tag{4.159}$$

A sajátértékprobléma ekkor ugye:

$$\det(\boldsymbol{K} - \lambda \mathbb{I}) = 0, \tag{4.160}$$

azaz:

$$\det \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{mH}{k_BT} + \frac{J}{2k_BT}\right) - \lambda & \exp\left(-\frac{J}{2k_BT}\right) \\ \exp\left(-\frac{J}{2k_BT}\right) & \exp\left(-\frac{mH}{k_BT} + \frac{J}{2k_BT}\right) - \lambda \end{pmatrix} = 0, \tag{4.161}$$

ami továbbírva:

$$\left(\exp\left(\frac{mH}{k_BT} + \frac{J}{2k_BT}\right) - \lambda\right)\left(\exp\left(-\frac{mH}{k_BT} + \frac{J}{2k_BT}\right) - \lambda\right) - \exp\left(-\frac{J}{k_BT}\right) = 0. \tag{4.162}$$

A karakterisztikus egyenlet tehát:

$$\lambda^2 - \exp\left(\frac{J}{2k_BT}\right) \cdot 2\operatorname{ch}\left(\frac{mH}{k_BT}\right)\lambda + 2\operatorname{sh}\left(\frac{J}{k_BT}\right) = 0, \tag{4.163}$$

amiből a sajátértékek:

$$\lambda_{\pm} = \exp\left(\frac{J}{2k_BT}\right)\mathrm{ch}\left(\frac{mH}{k_BT}\right) \pm \sqrt{\exp\left(\frac{J}{k_BT}\right)\mathrm{sh}^2\left(\frac{mH}{k_BT}\right) + \exp\left(-\frac{J}{k_BT}\right)}. \tag{4.164}$$

A nagyobbik sajátérték:

$$\lambda_+ = e^{\beta J/2}\,\mathrm{ch}(\beta mH) + \sqrt{e^{\beta J}\,\mathrm{sh}^2(\beta mH) + e^{-\beta J}}. \tag{4.165}$$

Az állapotösszeg pedig

$$Z \equiv Z_N = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \tag{4.166}$$

ahol a λ_-^N elhanyagolható. Ebből a mágnesezettség:

$$M = \frac{\partial}{\partial H}(k_BT \ln Z) = Nk_BT\frac{\partial}{\partial H}\ln\lambda_+, \tag{4.167}$$

azaz:

$$M = k_BTN\frac{1}{\lambda_+}\frac{\partial\lambda_+}{\partial H} = \frac{k_BTN\left\{\beta m e^{\beta J/2}\,\mathrm{sh}(\beta mH) + \frac{1}{2}\frac{e^{\beta J}2\,\mathrm{sh}(\beta mH)\,\mathrm{ch}(\beta mH)\beta m}{\sqrt{e^{\beta J}\,\mathrm{sh}^2(\beta mH) + e^{-\beta J}}}\right\}}{e^{\beta J/2}\,\mathrm{ch}(\beta mH) + \sqrt{e^{\beta J}\,\mathrm{sh}^2(\beta mH) + e^{-\beta J}}}, \tag{4.168}$$

ami átírva:

$$M = \frac{mN\,\mathrm{sh}(\beta mH)\left\{\frac{e^{\beta J/2} + e^{\beta J}\,\mathrm{ch}(\beta mH)}{\sqrt{e^{\beta J}\,\mathrm{sh}^2(\beta mH) + e^{-\beta J}}}\right\}}{e^{\beta J/2}\,\mathrm{ch}(\beta mH) + \sqrt{e^{\beta J}\,\mathrm{sh}^2(\beta mH) + e^{-\beta J}}}. \tag{4.169}$$

További átalakításokkal kapjuk végezetül, hogy:

$$M = mN\frac{\mathrm{sh}(\beta mH)}{\sqrt{\mathrm{sh}^2(\beta mH) + e^{-2\beta J}}} \tag{4.170}$$

Meghatározható a szuszceptibilitás, hiszen:

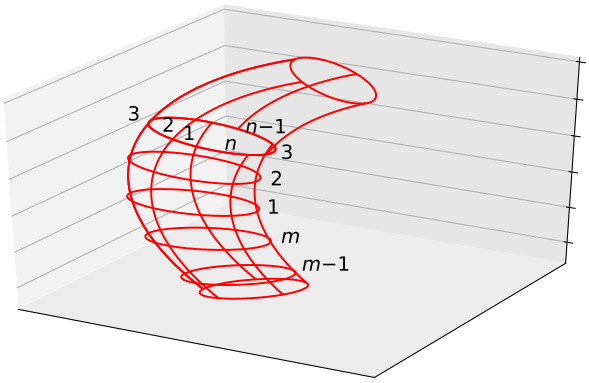
$$M \overset{H\to 0}{\approx} \frac{mN\beta mH}{\sqrt{(\beta mH)^2 + e^{-2\beta J}}} \approx \frac{m^2H\beta N}{e^{-\beta J}} = \frac{Nm^2}{k_BT}e^{J/k_BT}\cdot H, \tag{4.171}$$

azaz a szuszceptibilitás:

$$M \approx \chi H \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{Nm^2}{k_BT}e^{J/k_BT}. \tag{4.172}$$

Azt láthatjuk, hogy alacsony hőmérsékletnél ez nagyon elszáll. Lehet ezt úgy interpretálni, hogy $T = 0$-n van fázisátalakulása, de ez csak amolyan „fél fázisátalakulás”.[26] Még azt is le tudjuk olvasni erről, hogy ha nem tesszük külső mágneses térbe, akkor a mágnesezettség várható értéke nulla lesz (nem túl meglepő módon). A magas és alacsony hőmérsékletú viselkedést megint az választja el, hogy a kölcsönhatás energiája és a k_BT energia milyen viszonyban van egymással. Ha a hőmérséklet magas, akkor a kölcsönhatást nem veszi észre és kölcsönhatásmentes rendszerként viselkedik.

A helyzet az, hogy sokkal-sokkal bonyolultabb módon a transzfermátrix módszer arra is jó, hogy a 2D-s esetet is megoldja. A [1] könyvben ez eléggé vázlatosan van csak meg. Az a



4.17. ábra. $2D$-s tórusz.

lényeg, hogy 2D-ben úgy is meg lehet oldani a problémát, hogy az ember kiszámítja a 2D-s Ising-modell sajátértékeit, és veszi a legnagyobb sajátértéket (itt sokkal több sajátértékünk lesz). Ez látható a 4.17. ábrán. Ezt a számolást nem nézzük meg, viszont az a helyzet, hogy több érdekes dolog is kijön ebből a 2D-s Ising-modellből. A 2D-s Ising-modellben látszódik a fázisátalakulás. Ki lehet számolni a kritikus hőmérsékletét, és egyéb mennyiségeket, mint például a fajhőt. Mindezekben a mennyiségekben fázisátalakulásokra jellemző viselkedéseket találtak (például a fajhő logaritmikusan divergált a kritikus hőmérséklet körül). Meg lehet nézni a mágnesezettséget is, ami a kritikus hőmérséklet körül 1/8-os hatványviselkedést mutat.

4.6.3. Átlagtér elmélet

Ha ilyen nehéz megoldani ezeket a rendszereket, akkor hogyan lehet a bonyolultabb rendszereket kezelni? Erre használjuk az átlagtér elméletet[27]. Volt már korábban az elektrolitok elmélete is. Az ottani közelítést átvitték más rendszerekre is, Landau pedig egy komolyabb elméletet írt mögé. Ez nem csak az Ising-modell megoldására jó, hanem akkoriban, amikor ezt kitalálta, akkor a sokkal bonyolultabb szuperfolyékonysági átalakulást vizsgálták, és az ottani téregyenletekre is meg lehet csinálni ennek a közelítésnek az általánosítását. Vegyünk most egy valid Hamiltonit, amiből ki lehet indulni. Tekintsünk ehhez egy ferromágneses Ising-modellt, és bízzunk benne, hogy fázisátalakulás fog fellépni benne. Azt az esetet vizsgáljuk, amikor:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2}\sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j - mH\sum_i s_i, \tag{4.173}$$

ahol $\langle i,j\rangle$ továbbra is az első szomszéd kölcsönhatást jelöli. Ennél az egyszerű esetnél azt feltételezhetjük, hogy átlagosan mindegyik spinnek ugyanannyi lesz a várható értéke. Megkérdezhetjük, hogy egy adott spin mit érez akkor, ha az összes többi átlagában kell élnie. Ezt az egyszerű közelítést akkor lehet csak megcsinálni, ha $J/2$ valóban konstans, továbbá homogén rácsot tételezünk fel. Most igazából egy d dimenziós rácsra gondolunk, ahol mindenkinek $2d$ szomszédja van; ezt szokás koordinációs számnak nevezni ($z = 2d$).

$$\langle s_j\rangle = \langle s\rangle \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H} = -\frac{J}{2}\sum_{i=1}^{N}\underbrace{2d}_{z} s_i \langle s\rangle - mH\sum_{i=1}^{N} s_i, \tag{4.174}$$

[26] Ugye a szuszceptibilitás anomális viselkedése mutatja azt, ha fázisátalakulás van.
[27] Molekuláris tér közelítés, Weiss-közelítés, Bragg–Williams-közelítés, Landau-elmélet, ezek mind ugyanazok.

ahol a $2d$ a szomszédok számából jön. A $\mathcal{H}$ tehát összesen:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-\frac{Jz}{2} \langle s \rangle s_i - mHs_i \right), \tag{4.175}$$

az egész problémánk lényegében szétesik különálló spinek problémájára. Az állapotösszeg:

$$Z = Z_1^N, \tag{4.176}$$

ahol Z_1 az egyes problémák állapotösszege. Egy-egy ilyen problémánál két verzió van: $s_i{=}\pm 1$.

$$Z_1 = \sum_{s_i=\pm 1} e^{-\beta \mathcal{H}(s_i)} = \sum_{s_i=\pm 1} \exp\left(\beta \left(mH + \frac{Jz}{2} \langle s \rangle \right) s_i \right) = 2 \operatorname{ch}\left(\beta \left(mH + \frac{Jz}{2} \langle s \rangle \right) \right). \tag{4.177}$$

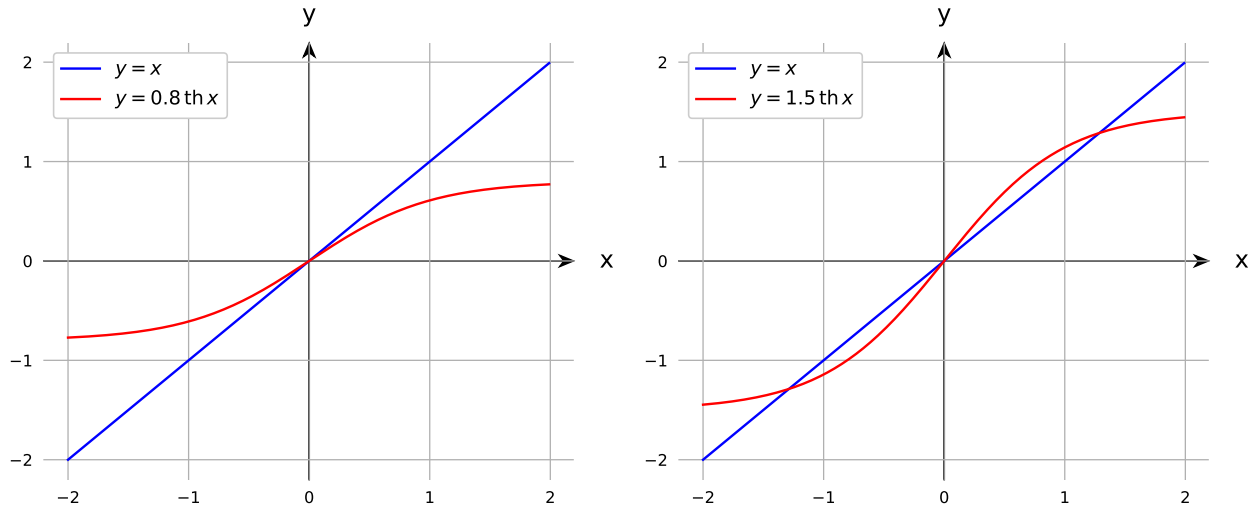
Az állapotösszegből meg kell határozni $\langle s \rangle$-et.

$$\begin{aligned} \langle s \rangle &= \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(+1)}}{Z} - \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(-1)}}{Z} = \frac{\exp\left(\beta(mH + \frac{Jz}{2} \langle s \rangle)\right) - \exp\left(-\beta(mH + \frac{Jz}{2} \langle s \rangle)\right)}{2 \operatorname{ch}\left(\beta(mH + \frac{Jz}{2} \langle s \rangle)\right)} = \\ &= \operatorname{th}\left(\beta \left(mH + \frac{Jz \langle s \rangle}{2} \right) \right). \end{aligned} \tag{4.178}$$

Az előbbi egyenletet kell tehát megoldanunk valahogy. Nézzük először azt a esetet, ha nincs külső mágneses tér ($H = 0$).

$$\langle s \rangle = \operatorname{th}\left(\frac{Jz \langle s \rangle}{2k_B T} \right). \tag{4.179}$$

Ezt meg lehet vizsgálni grafikusan (4.18. ábra). Ha $\langle s \rangle \to 0$:



4.18. ábra. A (4.179). egyenlet ábrázolása. A bal ábrán 1, a jobb oldalon pedig 3 metszéspont látható.

$$\langle s \rangle \approx \frac{Jz}{2k_B T} \langle s \rangle. \tag{4.180}$$

Ekkor két opció van, az egyenes jobb oldalának meredekségétől függ, hogy 1 vagy 3 metszétpont van.

$$\frac{Jz}{2k_BT} > 1 \quad \text{3 db metszéspont} \tag{4.181}$$

$$\frac{Jz}{2k_BT} \leq 1 \quad \text{1 db metszéspont.} \tag{4.182}$$

Kritikus pontnak (és kritikus hőmérsékletnek) nevezzük, ha:

$$\frac{Jz}{2k_BT_c} = 1, \tag{4.183}$$

azaz a hőmérséklettől függően:

$$T < T_c \quad \text{3 db metszéspont} \tag{4.184}$$

$$T \geq T_c \quad \text{1 db metszéspont van.} \tag{4.185}$$

Ha a hőmérsékletünk $T = T_c + \Delta T$, ahol ΔT kicsi, akkor:

$$\langle s\rangle = \text{th}\left(\frac{Jz}{2k_B(T_c+\Delta T)}\langle s\rangle\right) = \text{th}\left(\frac{Jz}{2k_BT_c(1+\frac{\Delta T}{T_c})}\langle s\rangle\right) \approx \text{th}\left\{\left(1-\frac{\Delta T}{T_c}\right)\langle s\rangle\right\}, \tag{4.186}$$

ahol felhasználtuk, hogy $Jz/(2k_BT_c) = 1$. Fejtsük sorba az egyenlet jobb oldalát:

$$\langle s\rangle = \left(1-\frac{\Delta T}{T_c}\right)\langle s\rangle - \frac{1}{3}\left(1-\frac{\Delta T}{T_c}\right)^3\langle s\rangle^3 + \dots. \tag{4.187}$$

Egyik eset, ha $\langle s\rangle = 0$, egyébként pedig:

$$1 = 1 - \frac{\Delta T}{T_c} - \frac{1}{3}\left(1-\frac{\Delta T}{T_c}\right)^3\langle s\rangle^2 \approx 1 - \frac{\Delta T}{T_c} - \frac{\langle s\rangle^2}{3} \quad \Rightarrow \quad \langle s\rangle^2 = -\frac{3}{T_c}(T-T_c). \tag{4.188}$$

Azaz ha $T > T_c$, akkor a valósban nincs megoldás. Egyébként viszont ha $T < T_c$, akkor:

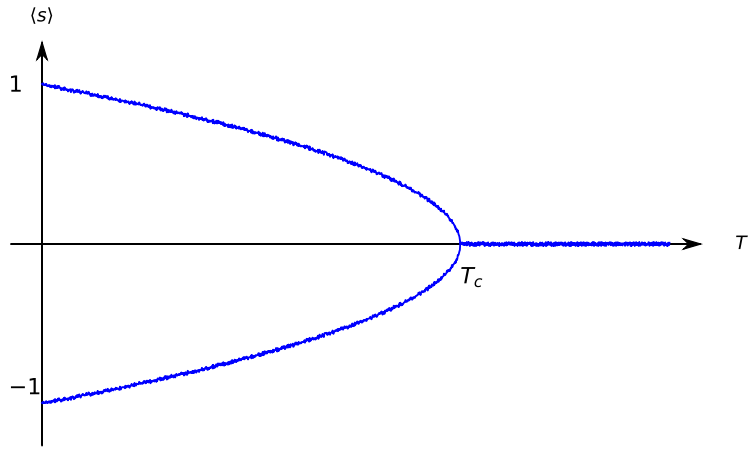
$$\langle s\rangle = \pm\sqrt{\frac{3(T_c-T)}{T_c}} \approx \pm(T-T_c)^{1/2}. \tag{4.189}$$

Ez a bifurkáció látható a 4.19. ábrán.

4.7. Kritikus exponensek

A fázisátalakulások vizsgálatának egyik technikai módja, hogy magas hőmérsékletű sorfejtést készítünk. Ahogy az Ising-modellnél is láttuk, ki lehet fejteni a hőmérséklet hatványai szerint az állapotösszeget. A fázisátalakulási pontban a termodinamikai mennyiségek szingulárisak lesznek. A sorfejtésnél nincs szingularitás, csak nem mindenhol konvergál. Vannak mindenféle bonyolult módszerek, hogy hogyan kell az ilyet megoldani, ezekkel most nem foglalkozunk; ezzel a módszerrel egyébként többet meg lehet tudni a fázisátalakulások mibenlétéről.

Most gyakorlatilag egy összefoglaló lesz már csak, hogy kvalitatíve (és néha kvantitatíven) mit tudunk a fázisátalakulásokról. Összességében a sok-sok modell numerikus, egzakt és közelítő megoldása arra vezetett, hogy a termodinamikai mennyiségeknek szingularitása van, ha átlépünk a kritikus hőmérsékleten. Nyilván már mindenki tudja, hogy a mágneses



4.19. ábra. A (4.189). egyenlet ábrázolása.

szuszceptibilitás (mágnesezettség válasza a bekapcsolt mágneses térre) erősen függ attól, hogy hol vagyunk a kritikus ponthoz képest. A mágneses szuszceptibilitás hőmérsékletfüggése a kritikus pont környékén:

$$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \text{ha} \quad T > T_c, \tag{4.190}$$

tehát ez valami hatvány szerint megy ($\gamma > 0$). Ezeknek a betűknek jelentősége van, a szuszceptibilitás elszállását jellemző kitevőt mindig γ-val jelöljük. Van még néhány ilyen exponens, például a mágnesezettség viselkedését a kritikus pont környékén:

$$M \propto (T_c - T)^{\beta}, \quad \text{ha} \quad T < T_c, \tag{4.191}$$

írja le, ha nincs külső tér, tehát ez a spontán mágnesezettség. Itt az exponenst β-val szokás jelölni. Ha pont a kritikus hőmérsékleten vagyunk:

$$M \propto H^{1/\delta}, \quad \text{ha} \quad T = T_c. \tag{4.192}$$

A fajhő elszállását a kritikus pontban α jellemzi:

$$C(T) \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\alpha}, & \text{ha} \quad T > T_c \\ (T_c - T)^{-\alpha'}, & \text{ha} \quad T < T_c. \end{cases} \tag{4.193}$$

Ezek az összefüggések nyilván csak aszimptotikusan igazak. A „szakadás” a fajhőben az α=0 esetnek felel meg. Ha a fajhő véges a kritikus pontban, akkor α=0. Ha $\ln(1/|T_c - T|)$ szerint divergál, mint a $2D$-s Ising-modell esetében, akkor az α=0-t a következőképp végezhetjük el:

$$-\ln(T - T_c) = \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\alpha}(|T - T_c|^{\alpha} - 1). \tag{4.194}$$

Ezek a **kritikus exponensek** $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ itt a mágneses átalakulásnál jól érthetőek, de más fázisátalakulásoknál is jól használhatóak. α-t szokás kontrollparaméternek, δ-t pedig rendparaméternek nevezni. Minden fázisátalakuláshoz definiálható ilyen rendparaméter, ami azt méri, hogy kialakul-e rend vagy rendezetlenség. A víz forrása ugye elsőrendű fázisátalakulás, azonban például a sűrűségre igaz, hogy:

$$\rho_f - \rho_g \propto (T_c - T)^{\beta}, \quad \text{ha} \quad T < T_c. \tag{4.195}$$

Ebben az esetben tehát a sűrűség megfeleltethető a mágneses fázisátalakulásnál az M mágnesezettségnek. Hasonlóan a mágneses teret is a nyomás váltja fel:

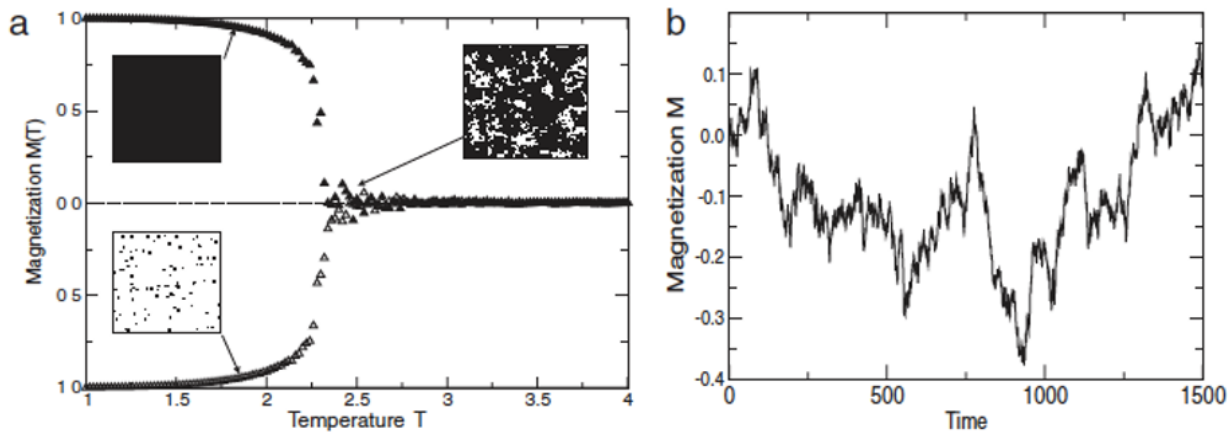
$$|\rho - \rho_c| \propto |p - p_c|^{1/\delta}, \quad \text{ha} \quad T = T_c. \tag{4.196}$$

Szuszceptibilitás helyett kompresszibilitás van, itt ugyanaz lesz az exponens, ha a két oldalról közelítjük meg a kritikus pontot (kísérleti tapasztalat).

Definiálhatjuk a rendszer korrelációs hosszát (ξ). Ha a fázisátalakulás felé megyünk, akkor klaszterek alakulnak ki. Ezen klaszterek mérete kb. a korrelációs hossz, a korrelációs függvény pedig:

$$C(a) = \langle s(r)s(r+a)\rangle - \langle s(r)\rangle^2 . \tag{4.197}$$

Jelölje fekete és fehér a felfelé illetve lefelé álló spineket (4.20. ábra). Ha a kritikus pont



4.20. ábra. Klaszterek kialakulása fázisátalakulásnál.

fölött vagyunk, és időben nézzük ezt a modellt, akkor ez fluktuál a fehérek és feketék között. Ha a kritikus pont alá megyünk, akkor spontán kialakul a mágnesezettség, és az egész vagy fekete vagy fehér akar lenni. Ez a korreláció a fázisátalakulási pontban úgy néz ki, hogy nagyon nagy klaszterek is lehetségesek lesznek benne. A korreláció a távolságnak valamilyen hatványfüggvényével fog csökkenni. Ez úgy interpretálható, hogy a véges korrelációs hossz elmegy a végtelenbe. Az a kérdés, hogy eközben hogyan viselkedik ez a mennyiség:

$$\xi(T) = \frac{1}{(T-T_c)^\nu}. \tag{4.198}$$

A spines rendszerekben ezt a spinkorrelációt, a gázoknál pedig a sűrűségfluktuációt alkalmazzuk. Csinálhatunk tehát egy ilyen korrelációs függvényt:

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \langle n(\boldsymbol{r}) - \langle n\rangle\rangle \langle n(\boldsymbol{r}') - \langle n\rangle\rangle = n^2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + \langle n\rangle \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - \langle n\rangle^2 , \tag{4.199}$$

ahol $n(\boldsymbol{r})$ a sűrűség és $n^2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ a páreloszlás-függvény. A korrelációs függvény Fourier-transzformáltja a struktúra-függvény:

$$S(\boldsymbol{k}) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} G(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}. \tag{4.200}$$

Tekintsük például az alábbi korrelációs függvényt:

$$G(\boldsymbol{r}) = G_0 \frac{\exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)}{r}. \tag{4.201}$$

Ennek a Fourier-transzformáltja:

$$S(\boldsymbol{k}) = 4\pi G_0 \frac{\xi^2}{1+k^2\xi^2}. \tag{4.202}$$

A szóráskísérletekben (például röntgendiffrakció) ezt tudjuk mérni. A fluktuációk spektrumát könnyen meghatározhatjuk ilyen szórási kísérletekkel. Ha a korrelációs hossz elmegy a végtelenbe:

$$S(\boldsymbol{k}) \propto k^{-2}. \tag{4.203}$$

A diffrakciós kísérleteknél ha ilyen hatványfüggést látunk, akkor eljutottunk a kritikus pontba. Általánosságban ez a struktúra-függvény:

$$S(\boldsymbol{k}) \propto k^{-2+\eta}, \tag{4.204}$$

ahol η egy másik kritikus exponens. Szorgos munkával részben kísérletekből, részben elméletekből összegyűjtötték ezeket a kritikus exponensek értékeit (vannak jó nagy táblázatok, például az [1] könyv 178. oldala). Átlagtér közelítésben már kiszámoltuk, hogy:

$$M \propto (T_c - T)^{1/2} \quad \text{és} \quad \chi \propto \frac{1}{T - T_c}. \tag{4.205}$$

Látni fogjuk mindjárt, hogy:

$$M = H^{1/3}, \quad \text{ha} \quad T = T_c. \tag{4.206}$$

Fontos azonban, hogy ez a molekuláris tér közelítés csak hozzávetőlegesen jó a fázisátalakulások környékén. Az viszont így is jól látszik belőle, hogy szingularitás van, csak az exponensek értékei hibásak valamennyire. Túl sok ilyen kritikus exponensünk van már, van esetleg közöttük valami összefüggés? Különböző megfontolások alapján levezethető egy csomó összefüggés, például:

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2, \qquad \alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2, \tag{4.207}$$

ahol a vesszős mennyiségek azt jelölik, amikor alulról közelítjük a kritikus pontot. Van még számos ilyen összefüggés, nem kell tudni őket.

4.8. Fázisátalakulások fenomenologikus elmélete

Lehet-e általánosan gondolkozni a fázisátalakulásokról? Az egyik, amivel már nagyjából találkoztunk a molekuláris tér közelítés, a másik pedig a fenomenologikus elmélet. Bármilyen modellt is veszünk, megmutatható, hogy mindig ezek az exponensek jönnek ki. A szabadenergia is sorbafejthető:

$$F(T, M) = F(T, 0) + AM^2 + BM^4 + \dots, \tag{4.208}$$

ahol a páratlan kitevős tagoknak el kell tűnniük, hiszen ugyanazt az értéket kapjuk M és $-M$ esetén. A szabadenergiának vehetjük a mágnesezettség szerinti deriváltját, ami a mágneses teret adja. Ha nincs külső mágneses tér:

$$H = \left.\frac{\partial F}{\partial M}\right|_T = (2A + 4BM^2 + \dots)M = 0. \tag{4.209}$$

Az egyik megoldás, hogy $M = 0$. Ha még egyszer deriváljuk őt M szerint, akkor:

$$\frac{1}{\chi} = \left.\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right|_T = 2A + 12BM^2 + \dots. \tag{4.210}$$

Fázisátalakulás akkor következhet be, ha A előjele megfordul (megmutatható, hogy $B > 0$ mindig), hiszen a fázisátalakuláshoz χ eldivergál, így a $2A + 12BM^2 = 0$ összefüggésnek

kell teljesülnie. Ekkor természetesen úgy gondolkozhatunk, hogy A és B-nek is van valami sorfejtése T_c körül:

$$\begin{aligned} A &= A'(T-T_c)+\dots, & A'>0,\\ B(T) &= B(T_c)+B'(T-T_c)+\dots, & B(T_c)>0. \end{aligned} \tag{4.211}$$

A mágnesezettség $T<T_c$ esetén sorbafejtve:

$$M=\left(\frac{A'}{2B(T_c)}\right)^{1/2}(T_c-T)^{1/2}+\dots. \tag{4.212}$$

Láthatjuk, hogy ebben az elméletben tehát $\beta=1/2$. Ha $T<T_c$, akkor a szuszceptibilitás:

$$\frac{1}{\chi}=4A'(T_c-T), \tag{4.213}$$

azaz γ'=1, továbbá mivel $T>T_c$ esetén M=0, ezért γ=1 is igaz. Továbbá:

$$H=\left.\frac{\partial F}{\partial M}\right|_T=\left(2A'(T-T_c)+4BM^2\right)M\sim M^3 \quad\Rightarrow\quad \delta=3, \quad \text{ha} \quad T=T_c. \tag{4.214}$$

Belátható, hogy az állandó mágnesezettség mellett mért fajhője a rendszernek:

$$C_M=-T\left.\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right|_M, \tag{4.215}$$

továbbá C_H is meghatározható (lásd [1] könyv). Belátható továbbá, hogy $\alpha=\alpha'=0$.

Van ennél egy részletesebb elmélet is, például elemezhetnénk inhomogén rendszereket is. Tekintsünk egy rendszer jó messziről, mely spinekből áll. Van valami a rácsméret, a spineket pedig a spinsűrűséggel jellemezhetünk ($\sigma(r)$). Ha messziről nézzük az Ising-modellt, akkor az Ising-modellben olyan tagok vannak, hogy:

$$\sum_{\langle i,j\rangle}s_is_j, \tag{4.216}$$

ami átalakítható olyan módon, hogy:

$$-\frac{s_is_j}{a^2}=\frac{(s_i-s_j)^2}{2a^2}-\frac{s_i^2}{2a^2}-\frac{s_j^2}{2a^2}, \tag{4.217}$$

ahol az első tag gyakorlatilag $(\nabla\sigma(r))^2$-et adja. Egy ilyen modell leírja az inhomogén fázisátalakulás alatt lévő anyagot; ezt hívják **Ginzburg–Landau-elméletnek**. Ez alkalmazható például $3D$-s spinrendszerekre is. A Hamiltoni ekkor:

$$\mathcal{H}(\sigma)=\int \mathrm{d}^d\boldsymbol{r}\Big(a_0+a_2\sigma^2+a_4\sigma^4+c(\nabla\sigma)^2-h\sigma\Big). \tag{4.218}$$

Itt a negyedrendű tag a távolabbi kölcsönhatást veszi figyelembe. Megjelenik benne a_2, ami előjelének módosulása volt az előbb A-nál is, amikor a szuszceptibilitást vizsgáltuk. Ebből a modellből a fázisátalakulások szokásos elmélete úgy jön ki, hogy ezek a terek Gauss-módon fluktuálnak. Ha azt gondoljuk, hogy a fázisátalakulási pontban is ilyen Gauss-eloszlás van, akkor visszakapjuk az átlagtér elméletet. Ez a közelítés általában nem igaz, ezért a világban mégsem ilyen egyszerűek a fázisátalakulások. A kritikus ponttól távol viszont jó a Gauss-közelítés. Érdekes összefüggést találtak: ki tudták számolni, hogy a fluktuációk egy

fázisátalakulásnál mikor válnak elhanyagolhatóvá. Átlagtérnél ugye pont ez történik, hogy elhanyagoljuk a szomszédok fluktuációját. Mikor jogos ez a feltevés? Arra jutottak, hogy mindig elhanyagolhatóak a fluktuációk, ha a tér dimenziója $d > 4$. Mivel a mi világunk ezt nem tudja, ezért nálunk sajnos figyelni kell a fluktuációkra is; tulajdonképpen pont ez az oka a fázisátalakulásoknak.

Végül ebből megszületett a fázisátalakulások univerzális elmélete, mert a Hamiltoni tagjainak kitevőiből megmondhatóak ezek az exponensek, a részletektől független lesz, hogy mi történik a rendszerben.

Hivatkozások

[1] M. Toda, R. Kubo, N. Saito: Statistical Physics I, *Equilibrium Statistical Mechanics*, Springer, 1983.

[2] R. Kubo, H. Ichimura, T. Usui, N. Hashitsume: Statisztikus mechanika példákkal és feladatokkal, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976