

Statisztikus Fizika 1.

Török János, Kertész János

2016. január 5.

Tartalomjegyzék

I. Statisztikus fizika	3
1. A statisztikus fizika alapjai	4
1.1. Statisztikus fizika tárgya. A statisztikus leírás szükségessége	4
1.2. A klasszikus mechanika néhány eredményének összefoglalása	5
1.3. Makro- és mikroállapotok. Állapotszám, normál rendszer	7
1.4. A termodinamikai egyensúly. Sokaságok, átlagok	10
2. Mikrokanonikus sokaság	12
2.1. A statisztikus fizikai entrópia tulajdonságai	13
2.2. A statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságai	20
2.3. Kapcsolat a termodinamikával	22
2.3.1. Extenzív-intenzív mennyiségek	22
2.3.2. Energiamegmaradás	24
2.3.3. A termodinamika második főtétele. Valószínűségi értelmezés	26
2.3.4. A termodinamika 3. főtétele	26
2.3.5. Fundamentális egyenlet	27
3. Kanonikus sokaság	29
3.1. Az energia fluktuációja	31
3.2. Energia szerinti eloszlás, a sokaságok egyenértékűsége	33
3.3. A szabadenergia	34
3.4. Az ekvipartíció tétele	35
4. Nagykanonikus és TPN sokaságok	40
4.1. Nagykanonikus sokaság	40
4.2. Nagykanonikus potenciál	41
4.3. (T,P,N)-sokaság	42
5. Korrelációk, szórás kísérletek és válaszfüggvények	45
5.1. Sűrűségfluktuációk	45
5.2. Válaszfüggvények	47

6. Kölcsönható rendszerek, fázisátalakulások	50
6.1. Boltzmann-féle rendeződési elv	50
6.2. A fázisátalakulások osztályozása, elsőrendű átalakulások	51
6.3. A van der Waals-elmélet	53
6.4. Ferromágneses fázisátalakulás	56
6.5. A fázisátalakulások Landau-elmélete	63
II. Kvantumsokaságok	67
7. Kvantummechanikai állapotok, kvantumsokaságok	68
7.1. Kvantumsokaságok	68
7.2. A termodinamika harmadik főtétele	70
8. Kvantumstatisztikák, ideális kvantumgázok	72
8.1. Összegzés és integrálás	75
8.2. Állapotegyenlet	77
8.3. Klasszikus határeset	78
8.4. Kvantum korrekciók	79
9. Ideális Fermi-gáz	82
10. Ideális Bose-gáz	87
10.1. Fotongáz, hőmérsékleti sugárzás	90
10.2. Szilárd testek termodinamikája	93

Előszó

Ez a jegyzet kivonat a Török János, Orosz László, Kertész János: Elméleti Fizika 2. jegyzetből.

I. rész

Statisztikus fizika

1. fejezet

A statisztikus fizika alapjai

1.1. Statisztikus fizika tárgya. A statisztikus leírás szükségessége

A termodinamika alapvető, általános érvényű összefüggéseket szolgáltat a makroszkopikus testek tulajdonságairól.

Azonban a fenomenologikus leírás nem lehet a végső szó. Hiányzik:

- a mikroszkopikus magyarázat
- a szereplő anyagi állandók értelmezése

A statisztikus fizika erre irányul, további célja

- fluktuációk, korrelációk számítása
- új, makroszkopikus jelenségek magyarázata – pl. szupravezetés, szuperfolyékonyság
- kollektív viselkedés törvényeinek felderítése
- kaotikus rendszerek viselkedésének statisztikus leírása

Jellemző: interdiszciplináris felhasználás (matematika, biológia, szociológia, közgazdaságtan).

Támaszkodni fogunk (egyebek mellett) a termodinamikára és a valószínűség-számításra.

A makroszkopikus testek sok ($\sim 10^{23}$) részecskéből állnak. A Laplace-démonnak „végtelen” nagy számológép kellene „végtelen” hosszú számítási műveletekhez, ráadásul „végtelen” pontosan kell számolni a dinamikai instabilitás, vagyis a kezdőfeltételekre való érzékenység miatt. (De azért próbálkozunk: a molekuladinamikai szimulációkban 10^3 – 10^6 részecske szerepel.) Ehhez jön még a QM bizonytalanság. Mindez zárt rendszerben. A környezettel való teljesen nem kiküszöbölhető kölcsönhatás általában ellenőrizhetetlen.

Részleges az információ mert:

- a szabadsági fokok száma nagyon nagy
- a környezettel való kölcsönhatás nem küszöbölhető teljesen ki
- a mérési pontatlanság információvesztést okoz
- a rendszer dinamikailag instabil

A rengeteg részecske pontos adatai nem is érdekelnek. Szükségünk van a mérhető makroszkopikus (termodinamikai) jellemzőkre (p , T , V , U , \dots , C_p , C_v , κ_T stb.), illetve ezek térbeli és időbeli változására pl. $p(\underline{r}, t)$, $T(\underline{r}, t)$. Itt nem matematikai pontba mutat az \underline{r} , hanem kis térfogatelemlere, amiben azért már nagyon sok részecske van.

Lehet a statisztikus fizikát QM alapon felépíteni, de itt először csak a klasszikus fizikára fogunk támaszkodni. A kvantum-effektusokra a kvantummechanika tárgyalása után térünk ki. Jelezni fogjuk, hogy mely összefüggések általános érvényűek, és melyek igazak csak klasszikusan.

1.2. A klasszikus mechanika néhány eredményének összefoglalása

A klasszikus felépítéshez a klasszikus mechanika elveiből kell kiindulni. Először egy zárt rendszert vegyünk, vagyis egy olyat, amely semmilyen külső hatásnak nincsen kitéve, a külvilágtól tökéletesen szigetelő falakkal van elzárva. Ez az N részecskéből álló rendszer egy H Hamilton-függvénnyel jellemezhető:

$$H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_{3N}), \quad (1.1)$$

ahol feltettük, hogy a részecskék a q_i tömegközépponti (Descartes-)koordinátákon és a p_i impulzusokon kívül további szabadsági fokokkal nem rendelkeznek. A *kanonikus egyenletek*:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (1.2)$$

(elvben) meghatározzák a rendszert tökéletesen jellemző *trajektóriát* a $6N$ dimenziós *fázistérben*, feltéve, hogy egy tetszőleges (kezdeti) pillanatban ismertek a koordináták és az impulzusok (Laplace-démon).

Liouville tétele kimondja, hogy ha a fázistér egy tetszőleges V_0 tartományát, mint kezdeti feltételek halmazát tekintjük, akkor a trajektóriák bármely t pillanatban egy ugyanilyen térfogatú halmazt alkotnak, vagyis A Liouville-tétel kimondja, hogy

$$V(t) = V_0 \quad (1.3)$$

Ezt a kanonikus egyenletek segítségével lehet belátni. Legyen $\underline{v}(t)$ a fázistérbeli sebességtér, vagyis a $6N$ dimenziós tér minden pontjához rendeljük egy $6N$ dimenziós vektort:

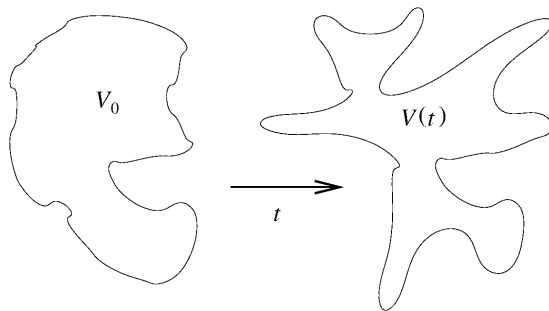
$$\underline{v}(t) = (\dot{q}, \dot{p}), \quad (1.4)$$

ahol q , ill. p szimbolikusan jelöli a $3N$ komponenst.

$$\text{„div”}\underline{v} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \equiv 0 \quad (1.5)$$

A divergencia zérus volta a folyadékok dinamikájából ismert feltétele az összenyomhatatlanságnak. Vagyis a fázistér pontjai időfejlődésük során úgy viselkednek, mintha egy $6N$ dimenziós összenyomhatatlan folyadékot alkotnának, és éppen ezt fejezi ki a Liouville-tétel.

Tekintsük a fázistér pontjainak $\rho(q(t), p(t))$ sűrűségét, ami pontoknak $t = 0$ pillanatbeli V_0 térfogatban való tartózkodásából adódik. Hogyan változik ez a sűrűség időben?



1.1. ábra. A fázistér alakulása időben.

Mivel a Liouville-tétel értelmében a fázistérfogat állandó, a $V(t)$ és a V_0 térfogatok pedig ugyanannyi pontot tartalmaznak, hiszen ez az időfejlődésből következik, a két térfogatban a

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (1.6)$$

A folyadékok dinamikájában tanultakat most a $6N$ dimenziós térre alkalmazva a teljes derivált átírható

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \text{„div”}(\rho v) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + v \text{„grad”}\rho + \rho \text{„div”}v = 0, \quad (1.7)$$

ahol az utolsó tag a Liouville-tétel miatt eltűnik, vagyis

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (1.8)$$

Felhasználva a *Poisson-zárójel*ek definícióját:

$$\{f, g\} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) = -\{g, f\} \quad (1.9)$$

adódik a *Liouville-egyenlet*, a fázistérbeli sűrűség mozgásegyenlete:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (1.10)$$

Fontos lesz arra emlékeznünk, hogy azon mennyiségek, amelyeknek a Hamilton-függvénnyel képezett Poisson-zárójel eltűnik, csak az additív mozgásállandóktól (a teljes rendszer energiájától, impulzusától és impulzus-momentumától) függhetnek.

1.3. Makro- és mikroállapotok. Állapotszám, normál rendszer

A makroszkopikus testeket termodinamikai és hidrodinamikai jellemzőkkel írjuk le. Ezen jellemzők adott értékei (P, V, N, T , stb.) a rendszer egy makroszkopikus, vagy *makroállapotát* határozzák meg. Természetesen a testet alkotó részecskék helyzete, sebessége állandóan változik, még akkor is, ha a makroállapot nem. A részecskék teljes mechanikai leírását a fázistér egy pontja adja meg, kézenfekvő lenne a *mikroállapotokat* az ilyen pontokkal azonosítani. Ezen egy kicsit lazítunk, becsempészve egy kis kvantummechanikai ismeretet. A fázistert kis *cellákra* osztjuk fel, és azt mondjuk, hogy két mikroállapot csak akkor különböztethető meg, ha különböző cellákba esnek. A $6N$ -dimenziós cellák méretét úgy választjuk meg, hogy a formulák később összhangban legyenek a kvantummechanikai képletekkel. Ehhez a cellatér fogatot h^{3N} -nek célszerű választani. Ki fog derülni, hogy h a Planck-állandó, de itt egyszerűen egy paraméternek vehető.

A fáziscellák bevezetésével egy zárt rendszer lehetséges állapotainak száma meghatározhatóvá vált. Definiáljuk az $\Omega_0(E)$ *állapotszámot* a zárt rendszer E -nél kisebb energiájú állapotainak számával:

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} dq^{3N} dp^{3N}, \quad (1.11)$$

ahol $dq^{3N} dp^{3N}$ a $6N$ dimenziós fázistér elemi térfogatát jelenti. Itt a korábban bevezetett fáziscella-térfogat mellett (aminek alkalmazása dimenzótlanná teszi Ω_0 mennyiséget) még megjelent egy $N!$ kombinatorikai faktor is. Ennek is kvantummechanikai eredete van: Az azonos részecskéket *nem lehet megkülönböztetni* (nem festhető az egyik argonatomb pirosra, a másik kékre stb.), ezért az indexcserék nem vezetnek új állapotokhoz, vagyis osztani kell az összes lehetséges indexpermutációval.

Érdeemes az állapotok számát egy E körüli energiasávban is meghatározni:

$$\Omega(E, \delta E) = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \delta E} dq^{3N} dp^{3N}. \quad (1.12)$$

Be lehet vezetni még az *állapotsűrűséget*:

$$\omega(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE}, \quad (1.13)$$

illetve

$$\Omega(E, \delta E) \simeq \omega(E) \delta E. \quad (1.14)$$

Fontos, hogy a későbbiekben sokat fogjuk használni a fenti kifejezés logaritmusát:

$$\log \Omega(E, \delta E) \simeq \log(\omega(E) \delta E). \quad (1.15)$$

Ezt sokszor érdemes átírni:

$$\log(\omega(E) \delta E) = \log(\omega(E) E_0) + \log(\delta E / E_0), \quad (1.16)$$

Ahol E_0 egy tetszőleges energia dimenziójú konstans. A fenti egyenletet matematikailag pongyolán a következőképpen is szoktuk írni:

$$\log(\omega(E) \delta E) = \log[\omega(E)] + \log(\delta E). \quad (1.17)$$

Nem jelöltük külön, de az állapotszám természetesen függ a rendszer térfogatától, ill. a részecskék számától is. Általában igaz, hogy a makroszkopikus rendszerek állapotszáma változóinak gyorsan növekvő függvénye.

Ha a rendszer makroszkopikus, akkor célszerű az ú.n. *termodinamikai határesetet* (vagy termodinamikai limeszt, TDL), amikor a rendszerben lévő részecskék N számát végtelenhez tartatjuk úgy, hogy a sűrűségek (E/N , E/V), vagyis az extenzív mennyiségek és e részecskeszám hányadosai állandók maradnak.

Normál rendszernek hívjuk azokat a makroszkopikus rendszereket, amelyekre igaz, hogy

$$\log \Omega_0(E, V, N) \propto \phi(E/N, V/N) + \mathcal{O}[(\log N)/N] \quad (1.18)$$

vagyis TDL-ben vezető rendig az állapotszám logaritmus a változóinak elsőrendű homogén függvénye. A tapasztalat szerint minden makroszkopikus rendszer ilyen. Lehet találni olyan részrendszereket (pl. lézer), amelyek nem normál rendszerek, de a valószínűségben ezek (gyengén) csatolva vannak környezetükhöz, és az egész rendszer együtt már normál rendszerként viselkedik.

1.1. Feladat Számítsuk ki az N részecskéből álló ideális gáz állapotszámát! Ehhez ismertnek tekintjük a d dimenziós, R sugarú gömb térfogatát:

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2 + 1)} R^d, \quad (1.19)$$

ahol a gamma-függvény definíciója:

$$\Gamma(N + 1) \equiv N!, \quad (1.20)$$

illetve

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt \quad (1.21)$$

A gamma-függvény nagy z értékekre a Stirling-formulával közlíthető:

$$\log \Gamma(z) = z \log z - z + \mathcal{O}(\log z) \quad (1.22)$$

A rendszer Hamilton-függvénye:

$$H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad (1.23)$$

mivel a kölcsönhatás a részecskék között elhanyagolható. Ekkor az állapotszám:

$$\begin{aligned} \Omega_0(E) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\sum_i^{3N} p_i^2 \leq 2mE} d^{3N} p = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)} \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2} \end{aligned} \quad (1.24)$$

ahol a $d = 3N$ dimenziós, $R = \sqrt{2mE}$ sugarú gömb térfogatára vonatkozó képlettel számoltunk. Mivel N nagy, alkalmazható a Stirling-formula:

$$\begin{aligned} \log \Omega_0(E) &\approx -N \log N + N - \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \log(2\pi m E V^{2/3} / h^2) = \\ &= \frac{5N}{2} + \frac{3N}{2} \log \left[\frac{2E}{3N} \frac{2\pi m}{h^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right] \end{aligned} \quad (1.25)$$

Tehát az ideális gáz normál rendszer.

1.4. A termodinamikai egyensúly. Sokaságok, átlagok

Ha egy rendszert magára hagyunk, a megfigyelések szerint elegendően hosszú idő után a makroszkopikus állapotjelzők már nem változnak: beáll a *termodinamikai egyensúly* (TDE). Itt számos kérdés merül fel: Mit jelent, hogy „elegendően sokáig”? Mi a „magára hagyás” pontos leírása? Ezek ráadásul egymásnak ellentmondó feltételeknek tűnnek: Ha túl sokáig várunk, a magára hagyás nem fog teljesülni. . . Valójában arról van szó, hogy a rendszerre jellemző folyamatok *időskálái szétválnak*, és ezáltal lehet olyan időtartományokat definiálni, hogy a termodinamikai jellemzők jó közelítésben ne változzanak. Pl. egy csepp tej a csésze forró kávéban: Először elkeveredik a tej a kávéval, azután a kávé felveszi a szoba hőmérsékletét, majd elpárolog a csészeből. Az ezeket a folyamatokat jellemző idők között nagyságrendi különbségek vannak: $1 \text{ sec} \ll 20 \text{ min} \ll 1 \text{ nap}$. Az időskálák (és a hozzájuk rendelhető hosszúságskálák) ilyen szétválása teszi lehetővé, hogy definiáljuk a már említett hely- és időfüggő hőmérséklet, nyomás stb. tereket, mivel ezek bevezetéséhez legalábbis rövid időskálán és kis térfogatelemekre be kell állni az ú.n. *lokális termodinamikai egyensúlynak*. A továbbiakban szinte kizárólag egyensúlyi statisztikus fizikával foglalkozunk, ami a TDE-ra vonatkozik.

A célunk, hogy a makroszkopikus jellemzőket visszavezessük a mikroszkopikusakra, de úgy, hogy ne kelljen a trajektóriák számításának (lehetetlen) feladatát elvégezni. Ha ismernénk a zárt rendszer fázistérbeli trajektóriáját, akkor legalábbis a dinamikai mennyiségek egyensúlyi értékének kiszámítása a méréseket jól megközelítő módon lehetségesé válna:

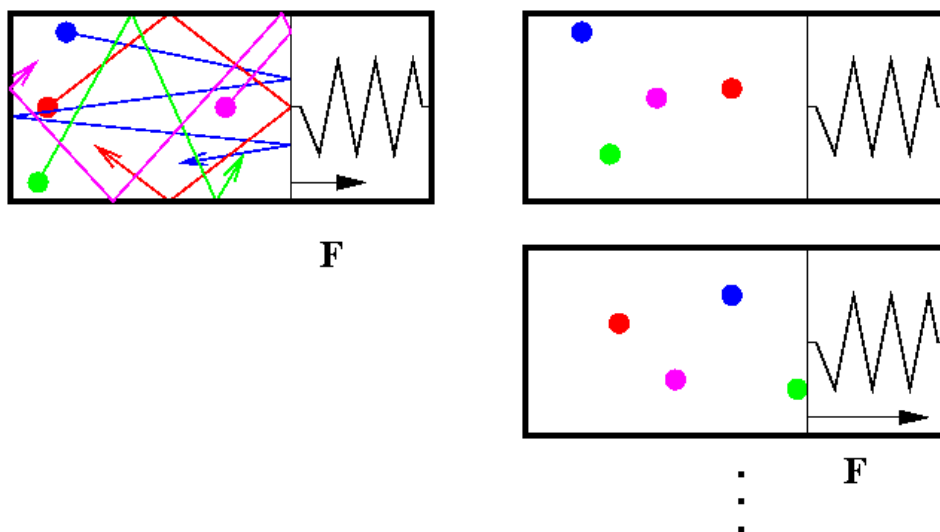
$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt \quad (1.26)$$

Ezt a kifejezést az A mennyiség *időátlagának* nevezzük. A méréskor lényegében ezt vizsgáljuk, természetesen nem $T \rightarrow \infty$ határesetben, de elegendően hosszú ideig. A fenti integrál kiszámításához a $(q(t), p(t))$ trajektória ismerete szükséges. Nem minden mennyiség írható fel ilyen időátlagként. Pl. fontos makroszkopikus jellemző a rendszer entrópiája, ami nem egy dinamikai mennyiség átlaga.

Szeretnénk az időátlagok helyett egy olyan átlagképzést használni, amihez nincs szükség a trajektória ismeretére. Ehhez kell találnunk a fázistérben egy $\rho(q, p)$ valószínűségi sűrűségfüggvényt, amire nézve az átlagképzés ugyanazt eredményezi, mint az időátlag:

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) dq^{3N} dp^{3N} \quad (1.27)$$

Az utóbbi képlet értelmezését az ú.n. *Gibbs-sokaságok* adják. Képzeljünk el egy makroszkopikus testet TDE-ban, megfelelő makro jellemzőkkel. Ehhez nagyon sok különböző mikroállapot tartozik, amelyek a megfelelő (q, p) fáziscellákhoz tartoznak. A különböző fáziscelláknak, mikroállapotoknak különböző súlya lehet. Előállítjuk az azonos makroállapothoz tartozó, különböző mikroállapotú rendszerek egy sokaságát, úgy hogy az egy adott mikroállapot az átlagképzésnél megkívánt valószínűségi sűrűségnek megfelelő súllyal



1.2. ábra. Az időátlag (balra) és a sokaságátlag (jobbra) szemléltetése. A jobb oldali falon mérjük a nyomást. Az időátlag során a T idő alatt létrejött ütközések impulzusváltásához szükséges erőt mérjük. Sokaságátlag során az össze mikroállapotot soravesszük megfelelő $\rho(q, p)$ súllyal. Lesznek esetek, amikor egyetlen részecske sem lesz kölcsönhatásban a fallal ezek járuléka 0, azonban, amikor kontaktus van a fal és a részecske között, akkor a mikroszkópikus erőhatásoknak megfelelő erőjárulékot kapunk. Ezen mennyiségek átlagából kapjuk meg a nyomást.

legyen képviselve. Ez a súly persze valójában attól függ, hogy a trajektória az idő hányad részét tölti az adott cellában, és itt feltételezzük, hogy a trajektória minden, elvben megengedett cellát meglátogat, vagyis a rendszer *ergodikus*. A zárt rendszerre vonatkozó Gibbs-sokaságot *mikrokanonikus sokaságnak* nevezik. Az 1.2 ábra a két átlag közötti különbséget szemlélteti.

2. fejezet

Mikrokanonikus sokaság

Amikor áttérünk a sokaságtalagra, megfeledezhetünk a trajektóriáról; feladatunk csupán, hogy megtaláljuk a megfelelő ρ -t. Erre, mint fázistér-beli sűrűsége, érvényes a Liouville-tétel:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (2.1)$$

Mivel egyensúlyi eloszlást keresünk $\partial \rho / \partial t = 0$ vagyis ρ csak az additív mozgásállandóktól függ. Alkalmas koordinátarendszer választásával a rendszer teljes impulzusát és impulzuszómomentumát ki lehet transzformálni, így azt a fontos eredményt kapjuk, hogy a zárt rendszer valószínűsége-sűrűség-függvénye (amit pongyolán eloszlásnak is szoktak nevezni) csak a rendszer energiájától függ:

$$\rho(q, p) = \rho(E(q, p)). \quad (2.2)$$

Valójában a zárt rendszer energiáját sem lehet teljesen élesen meghatározni. Valamennyi bizonytalanság a mérési pontatlanságból, és mint látni fogjuk, a kvantummechanikai elvekből is következik. Ezért a feladatot úgy fogalmazzuk át, hogy keressük azt a ρ eloszlást, ami az E és $E + \delta E$ energiasávval jellemezhető zárt rendszert leírja.

Ezt az eloszlást teljesen általánosan alapvető elvekből nem tudjuk levezetni, ezért a statisztikus fizika egyik sarokköveként posztuláljuk az *egyenlő valószínűségek elvét*:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, \delta E)}, & \text{ha } E \leq H(q, p) \leq E + \delta E \\ 0, & \text{egyébként} \end{cases} \quad (2.3)$$

Ez a *mikrokanonikus eloszlás*. Egyes rendszerek esetében ki lehet számítani, de általában elmondható, hogy a fenti posztulátumra felépített statisztikus fizika a tapasztalatokkal egyezésben van.

A továbbiakban úgy járunk el, hogy definiálunk a statisztikus fizikában termodinamikai mennyiségeket, majd belátjuk róluk, hogy azok ténylegesen azonosíthatók a termodinamikai mennyiségekkel. A jelölések egyértelműsége végett a statisztikus fizikai

mennyiségeket csillaggal jelöljük, míg be nem bizonyítjuk azonosságukat a termodinamikai mennyiségekkel.

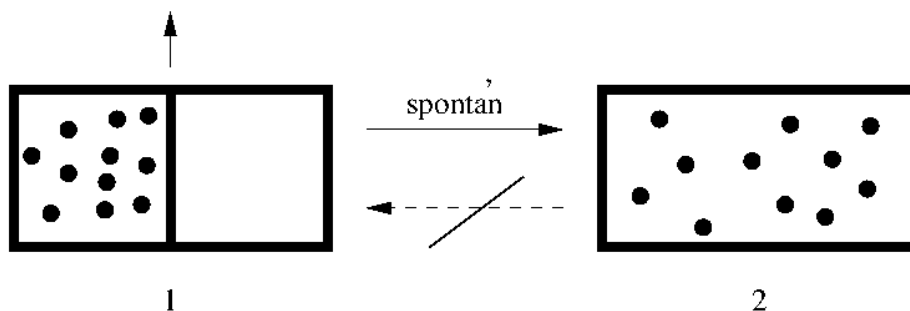
Az első ilyen mennyiség az entrópia:

$$S^* = k_B \log \Omega(E, \delta E) \quad (2.4)$$

Ez a kifejezés az entrópiára vonatkozó Boltzmann-összefüggés, ami azt fejezi ki, hogy egy zárt rendszer entrópiáját a rendszer mikroállapotai számának a logaritmus adja meg. A $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ Boltzmann-állandó a statisztikus fizikai entrópia mértékegységét és skáláját igazítja a termodinamikaihoz. Természetesen be kell majd látnunk, hogy ez jó definíció.

2.1. A statisztikus fizikai entrópia tulajdonságai

1. S^* spontán folyamatokban növekszik. Például, ha megnöveljük a tartály térfogatát, akkor a mikroállapotok száma megnő (dq -szerinti integrál). Tehát a 2.1 ábrán látható esetben $\Omega_1 < \Omega_2$.



2.1. ábra. Spontán folyamat térfogatváltozás esetén. Az üres és teli részt elválasztó falat kivéve, a gáz betöli a rendelkezésre álló teret és nem megy vissza a kisebb térrészbe.

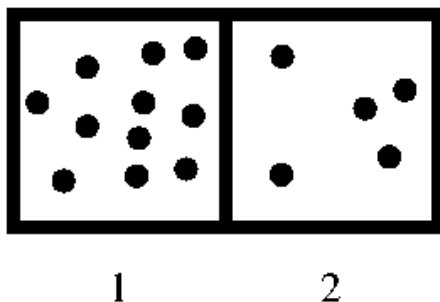
2. Izolált rendszerekre (2.2 ábra) S^* additív, mivel

$$\Omega_{1,2}(E_1 + E_2, \delta E_1 + \delta E_2) = \Omega_1(E_1, \delta E_1) \Omega_2(E_2, \delta E_2). \quad (2.5)$$

Ezért az entrópia (2.4) definíciója alapján:

$$S_{1,2}^* = S_1^* + S_2^* \quad (2.6)$$

3. $\Omega(E, E + \delta E)$ függ az E energiától, a N részecskeszámától és V térfogattól. Így S^* természetes változói E, V és N , csakúgy mint az $S(N, V, E)$ termodinamikai entrópiának. Zavaró azonban a δE függés!

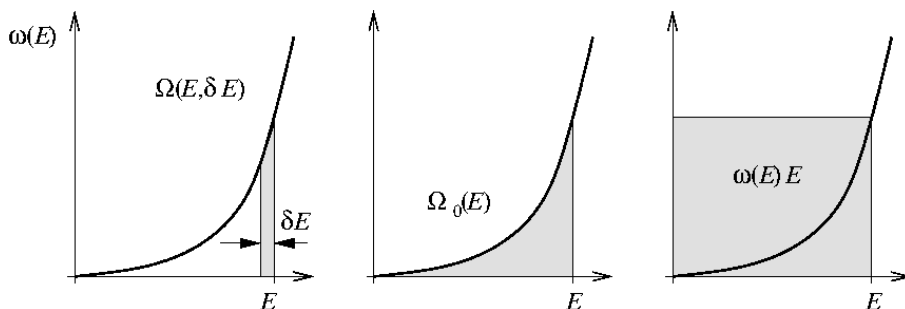


2.2. ábra. Izolált rendszerek.

Az (1.17) egyenlet alapján:

$$\log \Omega(E, \delta E) \simeq \log \omega(E) + \log \delta E \quad (2.7)$$

Normál rendszer esetén az első tag N -nel arányos, míg a második még δE makroszkopikus választása esetén is csak $\mathcal{O}(\log N)$ nagyságrendű. Ha δE kellően kicsi geometriailag (lásd 2.3 ábra) világos, hogy



2.3. ábra. Az állapotszám, az állapotszám E körüli δE sávban és az állapotsűrűség vizuális összehasonlítása.

$$\Omega(E, \delta E) < \Omega_0(E) < \omega(E)E, \quad (2.8)$$

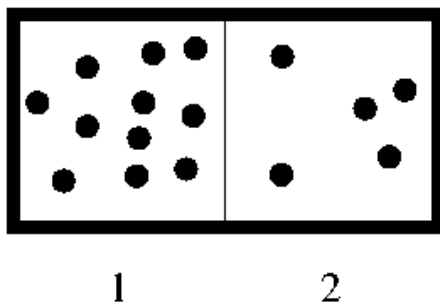
amiből

$$\log \Omega(E, \delta E) < \log \Omega_0(E) < \log \omega + \log E \quad (2.9)$$

következik. Mivel az utolsó $\log E$ tag megint legfeljebb $\mathcal{O} \log N$ nagyságrendű, a TDL-ben elhanyagolható. Így nyerjük a következő hasznos összefüggést:

$$S^*/k_B = \log \Omega(E, \delta E) = \log \Omega_0(E) = \log \omega \quad (2.10)$$

aminek oka, hogy a $d \gg 1$ dimenziós gömb térfogata és felülete közel egyenlő.



2.4. ábra. A zárt rendszer két alrendszerből áll, amelyek között egy hővezető fal van.

4. Termikus kölcsönhatás: Vizsgáljunk egy két alrendszerből álló zárt rendszert, ahol az elrendszereket egy hővezető fal választja el egymástól. A teljes zárt rendszer energiája E . Egyensúlyban \bar{E}_1 és \bar{E}_2 átlagos energiák alakulnak ki az egyes alrendszerekben. Tegyük fel, hogy az *erők hatótávolsága rövid*, azaz a két alrendszer részecskéi nem hatnak kölcsön egymással, illetve ha a rendszer nagy, akkor felülettel arányos kölcsönhatási energiák elhanyagolhatók. Ekkor felírható, hogy

$$E = E_1 + E_2. \quad (2.11)$$

Ez nem csak egyensúlyban igaz, ez a két alrendszer részecskéinek kölcsönhatásának hiányából fakad. Számoljuk ki az állapotszámot:

$$\begin{aligned} \Omega(E, \delta E) &= \omega(E)\delta E = \int \int_{E < E_1 + E_2 < E + \delta E} \omega_1(E_1)\omega_2(E_2)dE_1dE_2 = \\ &= \delta E \int \omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1)dE_1! \end{aligned} \quad (2.12)$$

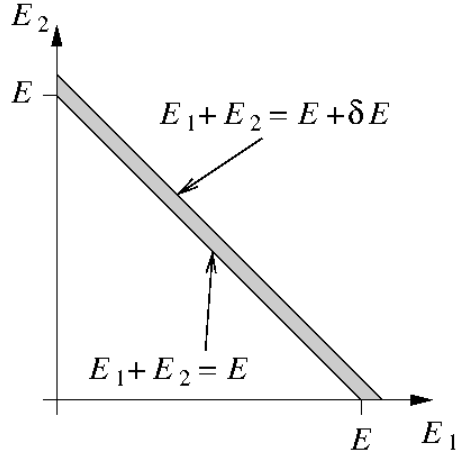
Itt kihasználtuk, hogy az integrálandó tartomány egy szűk sáv az E_1 E_2 síkon (lásd 2.5 ábra). Amiből definiálható az $f(E_1)$ valószínűségi sűrűség:

$$f(E_1) \equiv \frac{\omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1)}{\omega(E)}, \quad (2.13)$$

Mivel:

$$\int \frac{\omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1)}{\omega(E)} dE_1 = 1 \quad (2.14)$$

Az $f(E_1)$ sűrűségfüggvény nagyon éles csúccsal rendelkezik, mert az $\omega(E)$ az E -nek normál rendszerben nagyon gyorsan növekvő függvénye (lásd 2.6 ábra). Ahhoz, hogy az $f(E_1)$ függvénynek maximuma legyen, ahhoz $\omega \sim E^N$ függés kell, ami a



2.5. ábra. A termikus kontaktusban lévő rendszer számára elérhető energiaállapotok E és $E + \delta E$ között.

normál rendszer definíciójából következik. Ha N , nagy akkor a maximum nagyon éles lesz. Az ilyen éles eloszlásoknak nagy jelentőségük van a statisztikus fizikában.

Mit jelent az, hogy egy eloszlás éles? Azt, hogy járulékanak döntő hányadát a maximuma környékéről veszem és ennek megfelelően a maximum helye és a várható érték közel lesznek egymáshoz. Esetünkben: $\bar{E}_1 \simeq \tilde{E}_1$, ahol \bar{E}_1 a várható értéket, \tilde{E}_1 pedig a maximum helyét jelöli. Más szóval, az egyensúlyi állapotokat helyettesíteni lehet a legvalószínűbb állapottal!

Tehát a mérhető értéket, ami megfelel a várható értéket helyettesíthetjük a \tilde{E}_1 maximumhellyel, vagyis, mivel $\omega(E) = \text{állandó}$, ezért olyan \tilde{E}_1 (ill. \tilde{E}_2) valósul meg, hogy

$$\omega_1(E_1)\omega_2(E_2) = \max \quad (2.15)$$

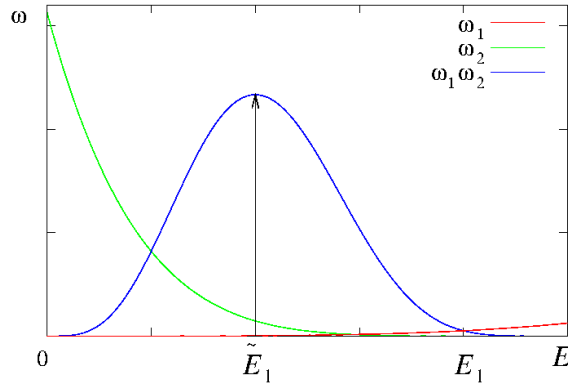
Mivel a logaritmusfüggvény szigorúan monoton növekvő, ezért írhatjuk azt is, hogy

$$\log \omega_1(E_1) + \log \omega_2(E_2) = \max \quad (2.16)$$

A maximum helyét deriválással keressük:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log \omega_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial \log \omega_2(E - E_1)}{\partial E_1} &= 0 \\ \frac{\partial \log \omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \log \omega_2(E - E_1)}{\partial E_2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Azaz kaptunk egy olyan mennyiséget $\partial \log \omega(E)/\partial E$, amelyek értéke termikus egyensúlyban megegyezik a két rendszerben. Termodinamikában az a mennyiség, ami



2.6. ábra. Példa termikus kapcsolatba lévő alrendszerek állapotsűrűségére az 1-es rendszer E_1 energiájának függvényében. A rendszer összállapotsűrűségének maximuma van.

ugyanígy viselkedik a hőmérséklet. Ezért a fenti mennyiségen keresztül definiáljuk a statisztikus fizikai hőmérsékletet:

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T^*} \equiv \frac{\partial \log \omega(E)}{\partial E} \quad (2.18)$$

Amiből következik, hogy a zárt rendszer hőáteresztő fallal elválasztott részei (alrendszerei) között a termodinamikai egyensúly beálltának a feltétele:

$$T_1^* = T_2^* \quad (2.19)$$

Az $f(E_1)$ függvénynek nyilván maximuma van (ez a stabilitás kritériuma), ezért a második deriváltja negatív

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \log \omega_1(E_1)}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 \log \omega_2(E_2)}{\partial E_2^2} &< 0 \\ \frac{\partial}{\partial E_1} \frac{1}{k_B T_1^*} + \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{1}{k_B T_2^*} &< 0 \\ -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_1^*}{\partial E_1} - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_2^*}{\partial E_2} &< 0 \\ \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_1^*}{\partial E_1} + \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_2^*}{\partial E_2} &> 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Mivel T^* intenzív mennyiség, E pedig extenzív, ezért a $\partial T^*/\partial E$ mennyiség $\mathcal{O}(1/N)$ nagyságrendű. Tehát

$$\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_1^*}{\partial E_1} + \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_2^*}{\partial E_2} = \frac{a}{N_1} + \frac{b}{N_2} > 0. \quad (2.21)$$

Ha a 2-es rendszer nagyon nagyra választjuk, azaz a $N_2 \rightarrow \infty$ határátmenetet, akkor a b/N_2 tag eltűnik, ekkor

$$\frac{\partial T_1^*}{\partial E_1} > 0 \quad (2.22)$$

Mivel bármilyen alrendszer termikus kapcsolatba hozhatunk egy nálánál sokkal nagyobb alrendszerrel, ezért a fenti egyenlőtlenség általánosan is igaz, azaz:

$$\frac{\partial T^*}{\partial E} > 0 \quad (2.23)$$

Vagyis normál rendszerben a statisztikus fizikai hőmérséklet az energia monoton növekvő függvénye, más szóval az állandó térfogaton mért (statisztikus fizikai) hőkapacitás pozitív:

$$C_V^* = \left(\frac{\partial E}{\partial T^*} \right)_{V,N} > 0. \quad (2.24)$$

Ami az egyensúly feltétele.

Most vizsgáljuk meg a $f(E_1)$ sűrűségfüggvény szélességét. Közelítsük a $f(E_1)$ sűrűségfüggvényt a maximum közelében egy Gauss-eloszlással:

$$f(E_1) \sim \exp \left(-\frac{(E_1 - \tilde{E}_1)^2}{2\Delta^2} \right), \quad (2.25)$$

ahol a Δ a Gauss-eloszlás szórása. Tudjuk, hogy

$$\frac{1}{\Delta^2} = \frac{\partial^2 f(E_1)}{\partial E_1^2} \quad (2.26)$$

A jobb oldalt már (2.20) egyenletben kiszámoltuk, azaz

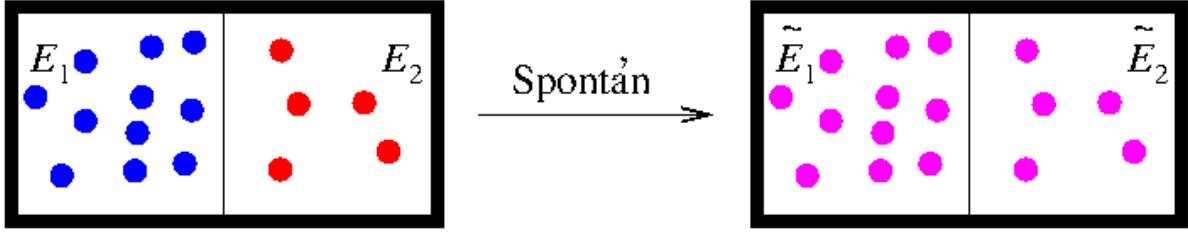
$$\frac{1}{\Delta^2} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_1^*}{\partial E_1} + \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_2^*}{\partial E_2} \sim \frac{a}{N_1} + \frac{b}{N_2} \quad (2.27)$$

Válasszunk a 2-es rendszernek ismét sokkal nagyobbat, ekkor azt kapjuk, hogy $\Delta \sim \sqrt{N_1}$, tehát a relatív szórás:

$$\frac{\Delta}{N_1} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}}. \quad (2.28)$$

Vagyis feltételezésünk a csúcs élességéről ellentmondásmentes.

Vizsgáljuk meg, hogy termikus kölcsönhatás esetén hogyan növekszik spontán folyamatban (2.7 ábra) az entrópia!



2.7. ábra. Spontán termikus folyamat, amely végén beáll az egyensúlyi állapot.

Ha a két alrendszer közötti kölcsönhatás elhanyagolható, akkor mind a kezdeti időpontban, mind az egyensúlyban igaz, hogy:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ E &= \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

Ugyanakkor kezdetben (mivel két külön rendszerről beszélhetünk) a mikorállapotok szorzódnak, azaz az entrópia a két alrendszer entrópiájának összege (2. pont):

$$\begin{aligned} \omega_k(E)\delta E &= \omega_1(E_1)\omega_2(E_2)\delta E_1\delta E_2 \\ S_k^*(E) &= S_1^*(E_1) + S_2^*(E_2) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Az egyensúly beállta után a hővezető fal semmit nem csinál, így ott is függetlennek tekinthető a két alrendszer, azaz

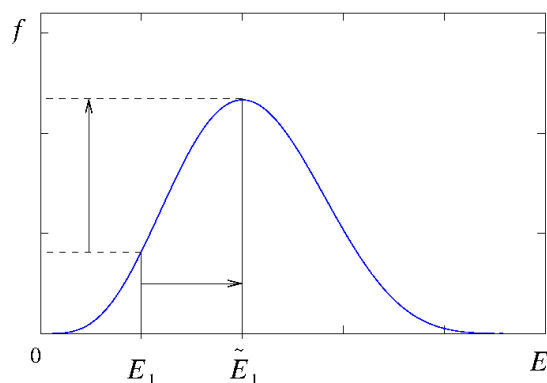
$$\begin{aligned} \omega_v(E)\delta E &= \omega_1(\tilde{E}_1)\omega_2(\tilde{E}_2)\delta E_1\delta E_2 \\ S_v^*(E) &= S_1^*(\tilde{E}_1) + S_2^*(\tilde{E}_2) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Ez utóbbit abból is lehet látni, hogy ha kihasználjuk, hogy az eloszlás éles, akkor az állapotsűrűség a következőképpen írható:

$$\omega_v(E)\delta E = \delta E \int_0^E \omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1)dE_1 \simeq \delta E \omega_1(\tilde{E}_1)\omega_2(\tilde{E}_2)\Delta, \quad (2.32)$$

ahol Δ egy alkalmasan választott szélesség.

A 2.8 ábrán nyilak jelzik a spontán folyamatban bekövetkező változásokat. Természetesen az energiaváltozás a két alrendszerben ellentétes előjelű. Az entrópia-változás azonban pozitív. Ugyanakkor az is látszik, hogy a statisztikus fizikai entrópiának zárt rendszerben, spontán folyamatokban bekövetkező növekedése *valószínűségi kijelentés*. Azonban a csúcs élessége miatt makroszkopikus rendszerekben elhanyagolható annak a valószínűsége, hogy megfigyelhetünk entrópia csökkenéssel járó folyamatokat.



2.8. ábra. Spontán termikus folyamat során létrejövő energia és valószínűsűrsűrűség változás szemléltetése.

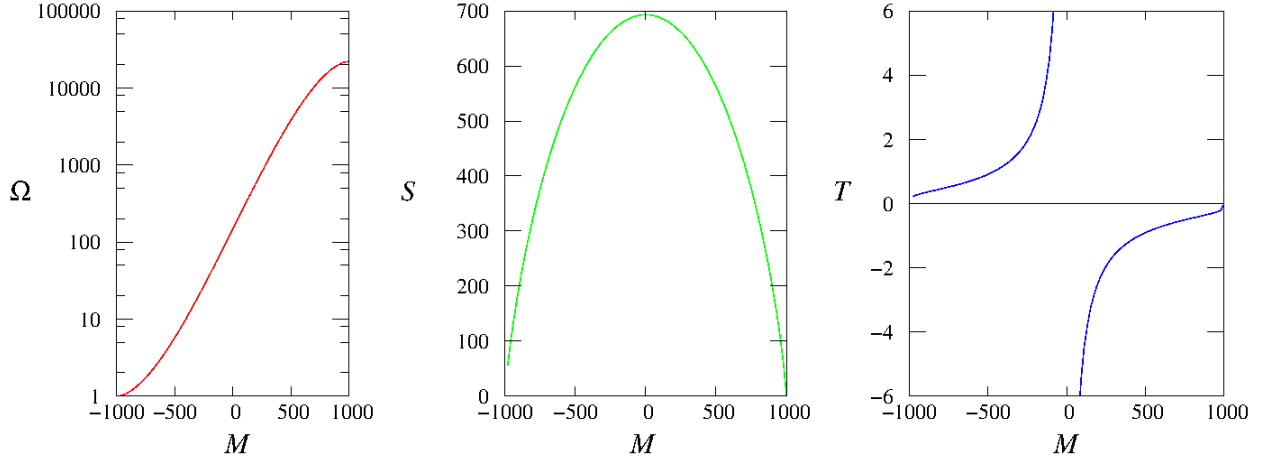
2.2. A statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságai

1. A hőmérséklet mindig pozitív: $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} > 0$, mivel $S^* = k_B \log \omega$ és $\omega(E)$ monoton növekvő és a logaritmus függvény is az.
2. Az entrópia E, V, N elsőrendű homogén függvénye: $S^* = k_B N \varphi(E/N, V/N)$, ekkor a hőmérséklet $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = k_B \varphi(E/N, V/N)$ nulladrendű homogén függvény.
3. Egyensúlyban az alrendszerek hőmérséklete egyenlő (majdnem biztosan) $T_1^* = T_2^*$.
4. A hőkapacitás pozitív: A stabilitás feltétele, hogy $\partial^2 S^* / \partial E^2 < 0$, azaz a hőmérséklet az energia monoton növekvő függvénye, azaz a hőkapacitás pozitív: $C_v > 0$.
5. Normál rendszerben $\Omega_0 \sim E^{\alpha N}$, tehát $S^* \sim k_B \alpha N \log E$, amiből, $T^* \sim E/N$, vagyis a hőmérséklet hozzávetőlegesen az egy részecskére jutó energia.
6. A fentiek normál rendszerekre vonatkoztak. Vannak nem normál rendszerek is, pl. amikor a rendszert alkotó elemek csak véges számú állapotban lehetnek (spinek, lézer). Ilyenkor nem lehet a rendszerbe egyre több energiát adagolni, és Ω_0 telítésbe megy. S^* és T^* formálisan számolható, de furcsa eredmények jönnek ki.

2.1. Feladat (Kétállapotú rendszer) Álljon a rendszerünk N rögzített elemi mágnesből (spinből) μ momentummal, amelyek között a kölcsönhatást elhanyagoljuk, és felteesszük, hogy csak kétféle beállítás lehetséges: „fel”, vagy „le”. Legyen a külső tér nagysága B , és mutasson felfelé. Egy spin energiája $+\varepsilon_0 = \mu B$ ha a spin párhuzamos a tér irányával és $-\varepsilon_0 = -\mu B$, ha ellentétes azzal. A teljes energia $E = M\varepsilon_0$, ahol M arányos

a mágnesezettséggel: $M = N_+ - N_-$, és N_+ a térrel ellentétes, N_- pedig a térrel párhuzamos spinék száma, $N_+ + N_- = N$. Innen

$$N_+ = \frac{N + M}{2} \quad \text{és} \quad N_- = \frac{N - M}{2} \quad (2.33)$$



2.9. ábra. Kétállapotú rendszer állapotszáma, entrópiája és hőmérséklete $N = 1000$ esetén.

Az összes E energiájú mikroállapot száma:

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N+M}{2}\right)! \left(\frac{N-M}{2}\right)!} \quad (2.34)$$

Használjuk ki a Stirling-formulát:

$$\begin{aligned} S^*(E) &= k_B \ln \Omega(E) \simeq k_B (N \ln N - N) + k_B \left[-\frac{N+M}{2} \ln \left(\frac{N+M}{2} \right) + \frac{N+M}{2} \right] + \\ & k_B \left[-\frac{N-M}{2} \ln \left(\frac{N-M}{2} \right) + \frac{N-M}{2} \right] = \\ &= -k_B \left[\frac{N+M}{2} \ln \left(\frac{N+M}{2N} \right) + \frac{N-M}{2} \ln \left(\frac{N-M}{2N} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.35)$$

amiből a hőmérséklet számolható:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial S^*}{\partial M} = -k_B \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{N+M}{2N} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{N-M}{2N} \right) \right] = \\ &= \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \ln \left(\frac{N-M}{N+M} \right) = \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \ln \left(\frac{N_-}{N_+} \right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

$N_- > N_+$ esetén pozitív a statisztikus fizikai hőmérséklet. A populáció inverzió, vagyis amikor $N_- < N_+$, negatív hőmérséklethez vezet. További furcsaság, hogy a negatív hőmérsékletű rendszernek nagyobb az energiája bármely pozitív hőmérsékletű állapotnál. Inverz populációt állítanak elő a lézereknél az ú.n. pumpálással. Természetesen a negatív hőmérsékletet nem lehet hőmérővel mérni! Valójában arról van szó, hogy a makroszkopikus rendszer egy jól szigetelt részrendszere viszonylag sokáig nemegyensúlyi állapotban van. Ha kapcsolatba kerül normál rendszerrel, akkor beáll a termodinamikai egyensúly. A 2.9 ábrán szemléltetjük a kétállapotú rendszer jellemzőit.

2.3. Kapcsolat a termodinamikával

Látszik, hogy normál rendszerben a statisztikus fizikai entrópia és hőmérséklet olyan tulajdonságokkal rendelkezik, amelyeneket a termodinamikai megfelelők alapján elvárunk – eltekintve attól, hogy a termodinamikában determinisztikusnak tekintett összefüggések itt valószínűségekké váltak. Ez a valószínűségi jelleg jól illeszkedik az anyag diszkrét szerkezetéhez kapcsolódó, elkerülhetetlen fluktuációkhoz is. Kellene azonban látni, hogy valóban azonosíthatók a statisztikus fizikai mennyiségek a termodinamikaiakkal.

2.3.1. Extenzív-intenzív mennyiségek

Térjünk vissza ahhoz az esethez, amikor a zárt rendszerünket két alrendszerre bontottuk, de most általánosan tegyük fel, hogy valamilyen X intenzív paraméter(ek) változását engedi meg az alrendszereket elválasztó fal. A korábbihoz teljesen hasonló megfontolással mondhatjuk, hogy annak a $P(X_1)$ valószínűsége, hogy az 1. alrendszer az X_1 értéket veszi fel, egy igen éles csúccsal rendelkezik, így az X_1 várható értéke és maximumhelye azonosnak vehető. Egyensúlyban tehát

$$P(X_1) = \max \quad (2.37)$$

feltételnek kell teljesülni. Legyen az állapotsűrűség az 1. alrendszerben azon állapotokra, amelyeknél éppen X_1 érték valósul meg $\omega_1(E_1, X_1)$. Ha megengedjük az energia és X cseréjét, akkor

$$\frac{\partial \ln \omega(\tilde{E}_1, X_1)}{\partial X_1} = \frac{\partial \ln \omega(\tilde{E}_2, X_2)}{\partial X_2} \quad (2.38)$$

$$X_1 = \tilde{X}_1 \quad \text{és} \quad X_2 = \tilde{X}_2 = X - \tilde{X}_1. \quad (2.39)$$

Itt $\partial \ln \omega(\tilde{E}, X)/\partial X$ az extenzív mennyiséghez konjugált intenzív mennyiség.

1. Láttuk, hogy ha csak az energia cseréje megengedett, akkor a megfelelő intenzív mennyiség a hőmérséklet reciproka:

$$\beta = \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T^*}. \quad (2.40)$$

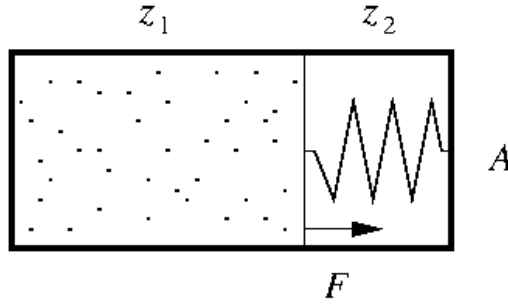
2. $X = V$ térfogat választás esetén:

$$\gamma = \frac{\partial \ln \omega(E, V)}{\partial V} = \frac{P^*}{k_B T^*} \quad (2.41)$$

ahol P^* a nyomás, amint azt mindjárt belátjuk. Innen:

$$\frac{P^*}{T^*} = \left(\frac{\partial S^*}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (2.42)$$

Az egyensúly feltételére pedig a $P_1 = P_2$ és $\beta_1 = \beta_2$ (egyensúly feltétele mechanikai kölcsönhatásnál) összefüggések adódnak. A várakozásoknak megfelelően, ismét a termodinamikának megfelelő összefüggésre jutottunk.



2.10. ábra. A statisztikus fizikai és a klasszikus nyomás kapcsolatának vizsgálata. A jobb oldali rendszerben vákumban egy rugó tart ellen a bal oldali rendszer nyomásának.

Tekintsük a (2.10) ábrán látható elrendezést! A bal oldali alrendszer térfogata $V_1 = Az_1$, ahol A az edény z irányra merőleges alapterülete. A két alrendszert elválasztó falat (dugattyút) a 2. rendszerben lévő rugó mozgatja. A rendszer teljes energiája $E = E_1 + U(z_2)$, ahol U a rugóenergia. A jobboldali, 2. alrendszernek egyetlen szabadsági foka van, ezért $\Omega_2(E_2, z_2) = 1$ mindig (nincs entrópiája).

$$f(z_1) = \frac{\Omega_1(E_1, z_1)}{\sum_z \Omega_1(E, z)} \quad (2.43)$$

és $E_1 = E - U(z_2)$. A legvalószínűbb állapotban

$$\frac{d \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{dz_1} = 0. \quad (2.44)$$

$$\left(\underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial E_1}}_{\frac{1}{k_B T^*}} z_1 + \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial z_1}}_{-F} \right)_{E_1 = \tilde{E}_1} = 0 \quad (2.45)$$

Itt F a rugóerő nagyságát jelenti, vagyis

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial z_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{F}{k_B T^*} \quad \text{és} \quad \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{p}{k_B T^*}. \quad (2.46)$$

Ezzel sikerült az első * jeltől megszabadulnunk.

$$p^* = p \quad \text{és} \quad p = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{S^*, N}, \quad (2.47)$$

ahol feltüntettük, hogy az S^* statisztikus fizikai entrópia nem változik, ha a dugattyút elegendően lassan (egyensúlyi állapotokon keresztül) mozgatjuk. Ez valóban feltehető, hiszen a dugattyú sebességétől az entrópia legalacsonyabb rendben négyzetesen függ:

$$\frac{dS^*}{dt} = A \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \quad (2.48)$$

mivel S^* egyensúlyban stacionárius és maximuma van, tehát a nulladrendű és az elsőrendű tag eltűnik. Innen

$$\frac{dS^*}{dt} = \frac{dS^*}{dz} \frac{dz}{dt} = A \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \implies \frac{dS^*}{dz} = A \frac{dz}{dt}. \quad (2.49)$$

Tehát dS^*/dz tetszőlegesen kicsivé tehető dz/dt csökkentésével.

3. Válasszuk most $X = N$ részecskeszámot! Most β mellett

$$\alpha = \partial \ln \Omega \partial N|_{E, V} \quad (2.50)$$

fog kiegyenlítődni. Ennek segítségével bevezethetjük a μ kémiai potenciált:

$$\frac{\mu^*}{T^*} = -k_B \alpha = - \left(\frac{\partial S^*}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (2.51)$$

Az egyensúly feltétele anyagi kölcsönhatásnál tehát:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{és} \quad \beta_1 = \beta_2. \quad (2.52)$$

2.3.2. Energiamegmaradás

A termodinamika első főtétele

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (2.53)$$

ahol U a rendszer belső energiája, melynek megváltozása vagy δQ hőmennyiség betáplálásával, vagy a rendszeren végzett δW mechanikai munkával érhető el (állandó részecskeszám mellett). A változásokat egyensúlyi állapotokon keresztülvezetve

$$\delta W = -pdV. \quad (2.54)$$

Ilyenkor a hő megváltozásához is lehet találni egy integráló osztót, ez az abszolút hőmérséklet. Így jelenik meg a termodinamikában az S entrópia:

$$dE = TdS - pdV, \quad (2.55)$$

vagyis egyensúlyi folyamatokra

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.56)$$

Kézenfekvő az U belső energiát a zárt rendszer teljes E energiájával, ill. részrendszer esetén az energia \bar{E} várható értékével azonosítani. Láttuk tehát, hogy

$$p = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad (2.57)$$

korábban viszont megmutattuk, hogy:

$$p = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{S^*,N}. \quad (2.58)$$

Amikor a statisztikus fizikai mennyiségekkel írjuk fel a belső energia megváltozását, akkor ugyanúgy megjelenik a fenti két tag. Az egyikről, a mechanikai munkáról éppen beláttuk, hogy azonos a korábban bevezetettel, hiszen ezt fejezi ki a $p^* = p$. A másik tag integráló osztója nem lehet más, mint a T hőmérséklet. Ugyanakkor láttuk, hogy állandó térfogaton és részecskeszám mellett $d\bar{E} = T^*dS^*$, vagyis a T^* is integráló osztó, amiből következik, hogy

$$T^* = T \quad \text{és} \quad S^* = S. \quad (2.59)$$

Látjuk tehát, hogy nemcsak a képletek formális megfeleltetéséről van szó, hanem a bevezetett statisztikus fizikai mennyiségek valóban megfelelnek a termodinamikaiaknak. Ezt a gondolatmenetet értelemszerűen ki lehet terjeszteni az anyagi kölcsönhatás esetére, amiből következik, hogy

$$\mu^* = \mu, \quad (2.60)$$

vagyis a csillagot a kémiai potenciálnál is el lehet hagyni.

2.3.3. A termodinamika második főtétele. Valószínűségi értelmezés

A termodinamika második főtétele szerint az entrópia zárt rendszerben, spontán folyamatok révén nem csökkenhet, és egyensúlyban maximális értéket vesz fel. Nem egyensúlyi folyamatban, hőközlés esetén

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.61)$$

Ez a termodinamika második főtétele.

Fontos azonban hangsúlyozni, hogy az entrópia mélyebb, statisztikus értelmezésével az is együtt jár, hogy a második főtétellel kapcsolatos, a termodinamikában determinisztikusnak tekintett kijelentések valószínűségekké válnak. A makroszkopikus testeknél az entrópia csökkenésének olyan roppant csekély a valószínűsége, hogy az soha nem figyelhető meg az állapotjelzőkön. Azonban a makroszkopikus rendszerekben lejátszódó fluktuációs jelenségek, valamint a kisebb rendszerek megfigyelése igazolja, hogy a statisztikus fizikai definíció a helyes.

A statisztikus fizikának köszönhetően kézzelfogható értelmezést nyer az entrópia. Zárt rendszerben a megengedett állapotok valószínűsége egyenlő. Az entrópia növekedése annak felel meg, hogy a spontán folyamat az állapotszám növekedésével jár. A megnövekedett, megengedett állapottéren is egyenletes a valószínűség, vagyis egy adott mikorállapotban való megtalálás valószínűsége lecsökken – a rendszer rendezetlenebbé válik. Ezért mondható, hogy az entrópia a rendezetlenség mértéke.

Az entrópia növekedésének törvénye jelöli ki az *idő irányát*. A mikroszkopikus folyamatokat leíró egyenletek invariánsak az időtükrözésre, vagyis a trajektória fordítottja is ugyanolyan jó megoldása a kanonikus egyenleteknek, mint az eredeti. Ezzel szemben a megfigyelt makroszkopikus világban a folyamatok nem fordíthatók meg. Spontán módon nem szűkül le az elérhető állapotok tere, a rendezetlenségből spontán, zárt rendszerben nem tud rend kialakulni. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy az egyensúlyi állapotok száma elsősorban nagyobb, mint a nem-egyensúlyiaké. Amikor kiindulunk egy preparált, nem-egyensúlyi kezdeti feltételből, akkor egy ilyen, csekély valószínűségű állapotot valósítunk meg, de a rendszer az egyensúlyban már a nagy valószínűségnek megfelelő állapotokban tartózkodik. Ennek egyszerű példája az íróasztalon, rakosgatással kialakuló rendezetlenség. Elvben, ha elég sokat rakosgatunk, véletlenül még rend is kialakulhatna, de ezt (legalábbis a szerzőknél) soha nem lehet megfigyelni.

2.3.4. A termodinamika 3. főtétele

A termodinamika harmadik főteteleként szokás emlegetni, a következő összefüggést (Nernst tétele): Egy egyensúlyban lévő test entrópiája $T \rightarrow 0$ -ra konstanshoz tart. Pontosabban a testek (állandó nyomáson, vagy térfogaton mért) hőkapacitása ebben a limesben

eltűnik, amiből az

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T'} dT' \quad (2.62)$$

összefüggés miatt, már látszik a fenti állítás: elegendően kis T -re a második tag eltűnik. A kvantummechanikából nemcsak az következik, hogy a fajhő konkrét esetekben valóban 0-hoz tart $T \rightarrow 0$ esetén, hanem az is, hogy homogén rendszerben $S_0 = 0$.

2.3.5. Fundamentális egyenlet

Az S entrópia (most már nem kell hozzátennünk, hogy termodinamikai, vagy statisztikus fizikai) az E energia, a V térfogat és az N részecskeszám függvénye. Mivel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \frac{\mu}{T}, \quad (2.63)$$

megkapjuk az entrópia teljes megváltozására vonatkozó fundamentális egyenlet differenciális alakját:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (2.64)$$

vagy átrendezve az energiára:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (2.65)$$

Normál rendszerben az entrópia változóinak homogén függvénye, vagyis

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N), \quad (2.66)$$

amiből következik Euler tétele:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda} &= E \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda E}\right)_{\lambda V, \lambda N} + V \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda V}\right)_{\lambda E, \lambda N} + N \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda N}\right)_{\lambda E, \lambda V} = \\ &= S(E, V, N) \end{aligned} \quad (2.67)$$

Itt a $\lambda \rightarrow 1$ határátmenetet véve következik a fundamentális egyenlet:

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T}E + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N, \quad \text{illetve} \quad E(S, V, N) = TS - pV + \mu N. \quad (2.68)$$

Az ebből az egyenletből egyszerű deriválással nyerhető

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \quad (2.69)$$

differenciális alakot összehasonlítva a differenciális fundamentális egyenlettel, nyerjük a Gibbs–Duham-relációt:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0, \quad (2.70)$$

amiből fontos termodinamikai összefüggéseket lehet kapni.

A valamilyen anyagra érvényes, ú.n. *állapotegyenlet* az első deriváltakra vonatkozik, pl. $p(T, V, N) = 0$, vagy $\mu(T, V, N) = 0$.

2.1. Feladat (Az ideális gáz állapotegyenlete) *Természetesen normál rendszerben, TDL-ben*

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial k_B \ln \Omega_0}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (2.71)$$

ugyanúgy érvényes, mint az $\Omega(E, \delta E)$ -re vonatkozó, hasonló képlet. Láttuk, hogy az ideális gáz állapotszáma

$$\ln \Omega_0(E) \approx \frac{5N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left[\frac{2E}{3N} \frac{2\pi m}{h^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right], \quad (2.72)$$

amiből deriválással kapjuk a

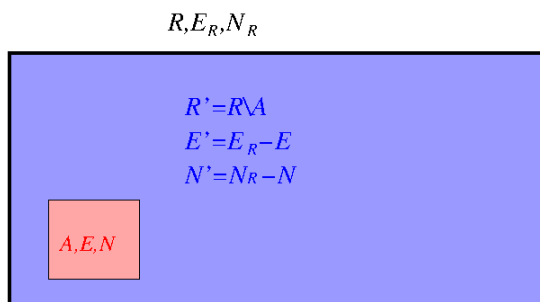
$$pV = Nk_B T \quad (2.73)$$

állapotegyenletet.

3. fejezet

Kanonikus sokaság

A termodinamikában az energián (ill. az entrópián) kívül még számos termodinamikai potenciált szokás bevezetni. Ezek célszerű használata attól függ, hogy a vizsgált rendszer milyen kapcsolatban van a környezetével. Zárt rendszerben az $E(S, V, N)$ energiát, illetve az $S(E, V, N)$ entrópiát célszerű termodinamikai potenciálnak választani, és itt feltüntettük a potenciálok természetes változóit.



3.1. ábra. A kanonikus sokaság szemléltetése. A nagy R zárt rendszer része a kis A rendszer úgy, hogy annak energiája és részecskeszáma is sokkal kisebb, mint a maradék $R' = R \setminus A$ rendszernek. Az A rendszert hővezető fal választja el a környezetétől.

Ha egy hővezető fallal ellátott edényt kapcsolatba hozunk egy hőtartállyal (lásd. 3.1 ábra), vagyis egy a rendszerhez képest nagyon nagy, állandó hőmérsékletű tartállyal, akkor az edénybe zárt vizsgált rendszer energiája nem lesz állandó, viszont a tapasztalat szerint hosszú idő múlva egyensúlyba kerül a környezetével, vagyis a hőtartállyal és felveszi annak hőmérsékletét. Az ilyen rendszer viszonyainak elemzéséhez egy új termodinamikai potenciál, az F szabadenergia vizsgálata bizonyul célszerűnek, amit az energia Legendre-transzformációja segítségével nyerünk, úgy, hogy az entrópia változót kicseréljük a hőmérsékletre:

$$F(T, V, N) = E - TS = -pV + \mu N \quad (3.1)$$

Könnyen belátható, hogy az egyensúly feltétele az ilyen rendszerben a szabadenergia minimuma.

A statisztikus fizikában elő kell állítani a megfelelő Gibbs-sokaságot. Tekintsünk egy R nagyon nagy zárt rendszert, amelyben van egy sokkal kisebb, de még mindig makroszkopikus A alrendszer. Az alrendszer a makroszkopikus rendszertől hőátteresztő fallal van elszigetelve:

Feltesszük, hogy A sokkal kisebb, mint R , továbbá – szokás szerint – azt, hogy a rendszert alkotó részecskék közötti erő rövid hatótávolságú, vagyis a kölcsönhatási energia elhanyagolható a térfogathoz képest.

Az $R \setminus A$ alrendszer tehát olyan nagy, hogy érzéketlen arra, mi történik az A alrendszerben, vagyis hőtartálynak tekinthető. Az általunk vizsgált (al)rendszer az A , és sokaságunk ennek azonos makroállapotait megvalósító mikroállapotokat fogja tartalmazni, a megfelelő súlyokkal. Az ilyen helyzetet megvalósító sokaságot kanonikus sokaságnak nevezzük.

A továbbiakban R indexszel jelöljük a teljes rendszerre, vesszővel az $R \setminus A$ alrendszerre és jelölés nélküli betűkkel az A alrendszerre vonatkozó mennyiségeket (lásd 3.1 ábra).

Az R rendszer zárt, tehát alkalmazhatjuk rá a korábban tanultakat, vagyis az egyenlő valószínűségek elvét. Keressük annak a valószínűségét, hogy az általunk vizsgált A alrendszer valamilyen (q, p) mikroállapotban van:

$$\rho(q, p) = \frac{\Omega'(E_R - E(q, p))}{\Omega_R(E_R)}. \quad (3.2)$$

Mivel $E(q, p) \ll E_R$,

$$\ln \rho(q, p) = \text{const} + \ln \Omega'(E_R) + \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E)}{\partial E} \right|_{E_R} [-E(q, p)] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N_R^2}\right) \mathcal{O}(N^2). \quad (3.3)$$

A konstansokkal nem érdemes foglalkozni, majd a normálásból adódnak.

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega'(E)}{\partial E} \right|_{E_R} \approx \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E)}{\partial E} \right|_{E'} = \beta' = \frac{1}{k_B T'}, \quad (3.4)$$

vagyis megjelenik a környezet hőmérséklete. A környezet sokkal nagyobb a vizsgált rendszernél, ezért annak energiája és hőmérséklete a rendszertől függetlennek tekinthető, vagyis a környezet hőtartályként viselkedik.

A kanonikus eloszlás:

$$\rho(q, p) = C e^{-\beta' E(q, p)}, \quad (3.5)$$

ahol a C normálási állandó szokásos jelölése: $C = 1/Z$, ahol

$$Z(T, V, N) = \sum_{\text{minden állapotra}} e^{-\beta' E(q, p)} = \int \frac{dq dp}{h^{3N} N!} e^{-\beta' E(q, p)} \quad (3.6)$$

az állapotösszeg. Z a német „Zustandssumme” kezdőbetűje. A magyar eLNevezés az ennek megfelelő állapotösszeg, angolul partition function. Z a statisztikus fizika központi mennyisége, az egyensúlyi statisztikus fizikai számítások jelentős része a meghatározására irányul.

Vegyük észre, hogy a levezetésnél egyetlen pontban használtuk ki, hogy a vizsgált A rendszer makroszkopikus: amikor elhanyagoltuk a kölcsönhatási energiát. Ha a kölcsönhatás más okból elhanyagolható (pl. ideális rendszernél), akkor a vizsgált rendszer kicsi, akár egy részecskéből álló is lehet. Ha a vizsgált rendszer makroszkopikus, akkor az egyensúly beállta után hőmérséklete meg fog egyezni a hőtartályéval: $\beta = \beta'$ illetve $T = T'$. A továbbiakban ennek megfelelően elhagyjuk a hőtartályt jelző vesszőt.

3.1. Az energia fluktuációja

Mivel az általunk vizsgált rendszer nem zárt, az energia nem állandó, időben fluktuál. A sokaságok nyelvén ez azt jelenti, hogy a sokaság elemeinek más és más lehet az energiája. A megfigyelt, mérhető értéket a várható értékkel azonosítjuk, de ugyanakkor lesz az energiának szórása is.

$$\bar{E} = \frac{\int E(q, p) e^{-\beta E(q, p)} dq dp}{\int e^{-\beta E(q, p)} dq dp} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (3.7)$$

A fluktuációk jellemzésére a négyzetes szórást használjuk:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \bar{E})^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2, \quad (3.8)$$

ahol $\langle A \rangle = \bar{A}$ az átlagképzés másik jelölése. Ugyenezet kiszámíthatjuk másképpen:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle, \quad (3.9)$$

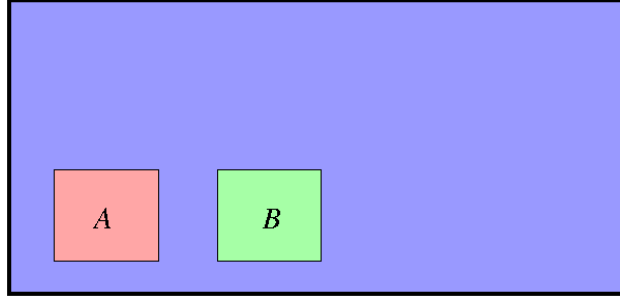
másrészt:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = C_V k_B T^2. \quad (3.10)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből a hőkapacitás fluktuációk:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V k_B T^2 \quad (3.11)$$

Az utóbbi képletből leolvasható, hogy a C_V állandó térfogaton mért hőkapacitás nem lehet negatív. A termodinamikából ismert stabilitási kritérium a statisztikus fizikában természetesen adódik.



3.2. ábra. Két független alrendszer termikus kapcsolatban egy nagy hőtartállyal.

Független rendszerek esetében az állapotok függetlensége miatt az állapotösszegek szorzódnak (lásd 3.2 ábra):

$$E_{A,B} = E_A + E_B \quad (3.12)$$

$$Z_{A,B} = Z_A Z_B = \sum_{A,B} e^{-\beta(E_A+E_B)}, \quad (3.13)$$

ahol a megfelelő alrendszer állapotaira való összegzést szimbolikusan jeleztük.

Ha ideális (kölsönhatásmentes) rendszerünk van, akkor a vizsgált rendszer állhat akár egyetlen részecskéből is. Ilyenkor könnyű felírni az N részecske-rendszer állapotösszegét:

$$Z_N = Z_1^N, \quad (3.14)$$

ha a részecskék megkülönböztethetők, illetve

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (3.15)$$

ha megkülönböztethetetlenek.

3.1. Feladat (Független rögzített lineáris oszcillátorok) *A rögzítettség miatt az oszcillátorok megkülönböztethetők, vagyis $Z_N = Z_1^N$, ahol*

$$Z_1 = \iint e^{-\beta E(q,p)} \frac{dqdp}{h} = \iint \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m} - \beta \frac{m\omega^2 q^2}{2}\right) \frac{dpdq}{h}. \quad (3.16)$$

Felhasználva az ismert

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (3.17)$$

összefüggést:

$$Z_1 = \frac{2\pi}{\beta h} \sqrt{m} \frac{1}{\sqrt{m\omega^2}} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}, \quad (3.18)$$

ahol $\hbar = h/(2\pi)$. Ezzel

$$Z_N = Z_1^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N. \quad (3.19)$$

Az energia várható értéke:

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln(1/\beta)}{\partial \beta} = N k_B T, \quad (3.20)$$

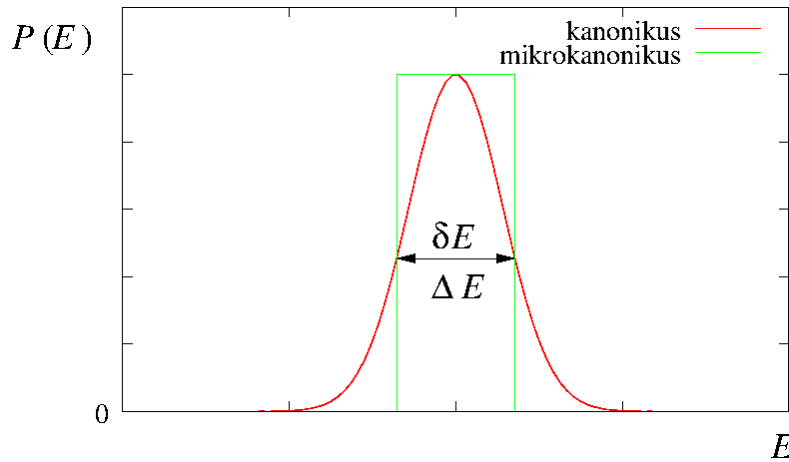
amit deriválva a hőkapacitás $C_V = N k_B$, amely független a hőmérséklettől.

Az energia szórásnégyzete:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V = k_B T \langle E \rangle. \quad (3.21)$$

Ha N db részecskénk van, akkor a relatív szórási $1/\sqrt{E}$. Egy részecske esetén viszont éppen 1. Tehát a relatív szórási a részecskék nagy száma miatt válik kicsivé.

3.2. Energia szerinti eloszlás, a sokaságok egyenértékűsége



3.3. ábra. Annak valószínűsége, hogy egy adott alrendszer energiája $(E, E + \delta E)$ intervallumba esik kanonikus és mikrokanonikus sokaságok esetén.

Eddig azt vizsgáltuk, hogy mi annak a valószínűsége, hogy a kis rendszer egy adott állapotban van. Legyen $P(E)dE$ annak a valószínűsége, hogy a kis rendszer energiája éppen az $(E, E + dE)$ intervallumba esik. Ekkor:

$$P(E)dE = \rho(E)\omega(E)dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \omega(E)dE, \quad (3.22)$$

ahol $\omega(E)$ az állapotsűrűség, ami E -nek gyorsan növekvő függvénye.

Ismét egy éles eloszlást figyelhetünk meg. Kivételesen ismét jelöltük, hogy a kanonikus eloszlásban a hőtartály hőmérséklete szerepel. A legvalószínűbb helyen $-\beta'\tilde{E} + \ln\omega(\tilde{E})$ maximális, vagyis

$$-\beta' + \left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = 0, \quad (3.23)$$

amiből $\beta' = \beta\tilde{E}$, azaz makroszkopikus alrendszer esetén a hőmérséklet valóban beáll a hőtartály hőmérsékletére.

Az eloszlásra Gauss-közelítésben

$$P(E) = \text{konst} \exp \left[-\frac{(E - \tilde{E})^2}{2k_B T^2 C_V} \right] \quad (3.24)$$

adódik, vagyis az eloszlás valóban éles.

Nagy alrendszerek esetén ΔE azonosítható δE -vel. A kis alrendszert le lehet zárni egy δE sávnyi fluktuációt megengedő fallal, és úgy lehet belőle zárt rendszert készíteni, hogy nem lesz észlelhető különbség. A sokaságok ekvivalenseki (3.3).

3.3. A szabadenergia

Láttuk, hogy a szabadenergia $F = E - TS$. Felírva ennek teljes differenciálját és kihasználva, hogy $dE = TdS - pdV + \mu dN$:

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (3.25)$$

A szabadenergia statisztikus fizikai definíciója:

$$F^* = -k_B T \ln Z. \quad (3.26)$$

Tekintsük az állapotösszeg következő kifejezését:

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta E} \omega(E) dE, \quad (3.27)$$

vagyis az állapotösszeg az állapotsűrűség Laplace-transzformáltja. Mivel $\omega \sim E^N$, a Laplace-transzformált létezik. Az éles csúcs miatt

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta E} \omega(E) dE \approx e^{-\beta \bar{E}} \omega(\bar{E}) \Delta E, \quad (3.28)$$

amiből

$$F^* = -k_B T \ln Z = \bar{E} - S(\bar{E})T, \quad (3.29)$$

vagyis $F^* = F$.

A hőtartállyal kapcsolatban lévő rendszer egyensúlyi feltétele a szabadenergia minimuma, ami $dT = 0$ esetén a

$$dF = dE - d(TS) \leq TdS - SdT = 0 \quad (3.30)$$

egyenletből adódik.

3.4. Az ekvipartíció tétele

Legyen egy rendszer Hamilton-függvénye

$$H = \alpha x_1^2 + f(x_2, \dots, x_{6N}). \quad (3.31)$$

Az első tag várható értéke:

$$\langle \alpha x_1^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x_1^2 e^{-\beta \alpha x_1^2} dx_1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x_1^2} dx_1}, \quad (3.32)$$

mivel a többi változóra való integrálok kiesnek. Kihasznlva, hogy ha a

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a \frac{n+1}{2}}, \quad (3.33)$$

Gauss-integrálban n páros, akkor az integrálást ki lehet terjeszteni $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig:

$$\langle \alpha x_1^2 \rangle = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \alpha \frac{1}{\beta \alpha} = \frac{1}{2} k_B T. \quad (3.34)$$

Minden, az energiában négyzetesen szereplő „termodinamikai szabadsági fokra” átlagosan $\frac{1}{2} k_B T$ energia jut, vagyis az energia a szabadsági fokok között egyenletesen van elosztatva: ez az ekvipartíció tétele. A lineáris oszcillátorok, vagy az ideális gáz korábbi példái összhangban vannak az ekvipartíció tételével.

Ha a kristályrácsot úgy képzeljük el, mint egyensúlyi helyzetük körül rezgő atomok együttesét, akkor a mechanikában a kis rezgések elméletében tanultak alapján be lehet vezetni normálkoordinátákat. Minden rezgő módushoz 2 termodinamikai szabadsági fok tartozik, és egy atomi kristály esetén $3N$ ilyen módus van. Tehát a szilárd test energiájának várható értéke $3Nk_B T$, illetve hőkapacitása $C_V = 3Nk_B$. Ilyen hőkapacitást sikerült

is megfigyelni, ez az úgynevezett Dulong–Petit-szabály. Fontos, hogy az ekvipartíció miatt bonyolultabb esetekre is azt kapnánk, hogy a hőkapacitás független a hőmérséklettől. Ez ellentmond a termodinamika 3. főtétele, illetve a tapasztalatoknak. Az ekvipartíció tétele nem általános érvényű, csak a klasszikus statisztikában alkalmazható.

3.1. Feladat (A Maxwell-féle sebességeloszlás) *Először számoljuk ki az egy részecske állapotösszegét:*

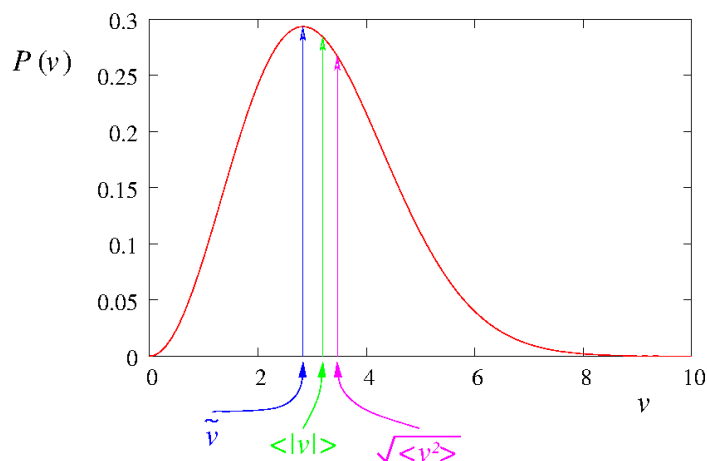
$$Z_1 = \int \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) \frac{d^3q d^3p}{h^3} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2m\pi k_B T}\right)^{3/2}. \quad (3.35)$$

Annak a valószínűség-sűrűsége, hogy egy részecske impulzusa éppen \underline{p} :

$$P(\underline{p}) d^3p = \frac{1}{Z_1} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) d^3p \int \frac{d^3q}{h^3} = \frac{\exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) d^3p}{\left(\sqrt{2m\pi k_B T}\right)^{3/2}}. \quad (3.36)$$

Mivel a koordinátákra való integrálás akkor is kiesik, ha van (csak a koordinátáktól függő) kölcsönhatás, ez a képlet érvényes minden klasszikus rendszerre! A $dp_i = m dv_i$ összefüggés miatt

$$P(\underline{v}) d^3v = \frac{m}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3v. \quad (3.37)$$



3.4. ábra. A Maxwell-féle sebességeloszlás. A sebesség legvalószínűbb (\tilde{v}), átlagos ($\langle |v| \rangle$), illetve a sebességnégyzet gyökének várható értéke $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

A sebesség abszolút értékére vonatkozik a Maxwell-eloszlás (3.4 ábra):

$$P(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \quad (3.38)$$

Ismét hangsúlyozzuk, hogy ez az összefüggés minden klasszikus rendszerre igaz (ahol a kölcsönhatás nem függ az impulzustól).

Számítsuk ki az eloszlás jellemzőit! A \tilde{v} maximumhelyre

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)v^2 = \max \quad (3.39)$$

feltétel adódik, melynek logaritmusának deriváltját nullával egyenlővé téve:

$$-\frac{m\tilde{v}}{k_B T} + \frac{2}{\tilde{v}} = 0, \quad (3.40)$$

ahonnan

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (3.41)$$

A sebesség abszolút értékének várható értékére a következő számítás vezet:

$$\begin{aligned} \langle |v| \rangle &= \int_0^\infty P(v)v dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)v^3 dv = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{m}{2k_B T}\right)^2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Végül az ekvipartíció tételből:

$$\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (3.43)$$

ahonnan

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (3.44)$$

Látszik tehát, hogy az egy részecskére vonatkozó eloszlás nem éles, a jellemzők közötti eltérések a karakterisztikus sebesség nagyságrendjébe esnek. Az eddigi megfontolások általában érvényesek klasszikus rendszerekre. Ideális gázra igaz, hogy a teljes energia a rendszer kinetikus energiájával egyenlőnek vehető. Egy részecske energiája és sebessége

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.45)$$

$$v = \sqrt{\frac{E}{2m}}, \quad (3.46)$$

illetve ezek differenciálja

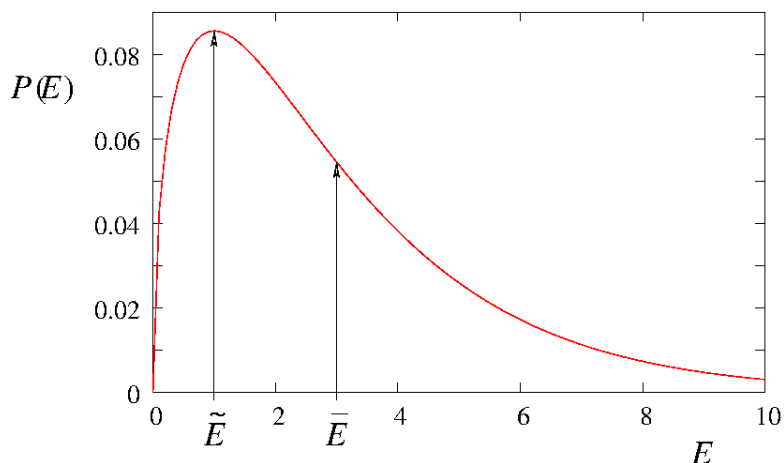
$$dE = mvdv \quad (3.47)$$

$$dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{mE}} dE = \frac{1}{mv} dE, \quad (3.48)$$

így

$$\begin{aligned} P(E)dE &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{1}{m} \sqrt{\frac{2E}{m}} dE = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 2\pi e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{E} dE. \end{aligned} \quad (3.49)$$

A fenti eredményt a 3.5 ábra szemlélteti.



3.5. ábra. Az energia eloszlása ideális gázban. A legvalószínűbb \tilde{E} és az átlagos \bar{E} értéket nyíl mutatja.

A maximumhelyre az

$$-\frac{E}{k_B T} + \frac{1}{2} \ln E = \max \quad (3.50)$$

feltételből:

$$\tilde{E} = \frac{k_B T}{2} \quad (3.51)$$

A várható értéket ismét az ekvipartíció elvből kapjuk:

$$\bar{E} = \frac{3k_B T}{2}. \quad (3.52)$$

A szórásra:

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln \beta^{-3/2}}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right) = \frac{3}{2} (k_B T)^2 = \frac{2}{3} \bar{E}^2, \quad (3.53)$$

vagyis a relatív szórás itt is nagy, ahogyan az egy részecske esetén várható is.
 N nagyszámú részecske esetén:

$$P(E)dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \omega(E) dE \sim \frac{1}{Z} e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1} dE \quad (3.54)$$

$N \gg 1$ esetén éles az eloszlás. $Z = Z_1^N / N!$, amiből

$$\ln Z \approx -N \ln N + N - N \ln \left[V \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (3.55)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (3.56)$$

ahogy azt az ekvipartíció alapján vártuk. A szórásra

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = k_B T^2 C_V = \frac{3}{2} N (k_B T)^2 \quad (3.57)$$

adódik, vagyis

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E \rangle} \sim \mathcal{O} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right). \quad (3.58)$$

Az $F(T, V, N)$ fundamentális egyenlet:

$$F = -N k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \exp \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right) \right], \quad (3.59)$$

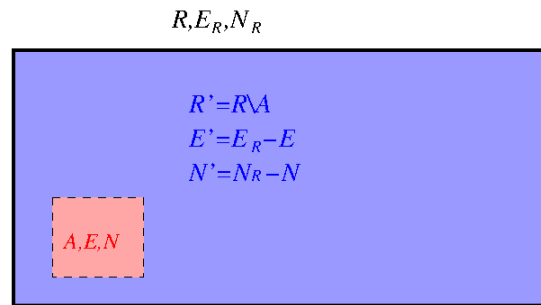
amiből az állapotegyenlet:

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = p = \frac{N k_B T}{V}. \quad (3.60)$$

4. fejezet

Nagykanonikus és TPN sokaságok

4.1. Nagykanonikus sokaság



4.1. ábra. A nagykanonikus sokaság szemléltetése. A nagy R zárt rendszer része a kis A rendszer. Az A alrendszer hőt és részecskét is cserélhet az $R' = R \setminus A$ rendszerrel.

Láttuk, hogy a környezetével, mint hőtartállyal kapcsolatban lévő rendszer leírásához célszerű a szabadenergiát termodinamikai potenciálnak választani. Ha a hőátadáson kívül még a részecskék is kicserélődhetnek a rendszer és környezete között, vagyis a környezet részecsketartályként is működik, akkor egy további Legendre-transzformációval

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = -pV \quad (4.1)$$

adódik az úgynevezett nagykanonikus potenciál. Teljes megváltozása

$$d\Phi = -SdT - PdV - \mu dN. \quad (4.2)$$

Az ilyen elrendezésnek megfelelő Gibbs-sokaság az 4.1 ábrán bemutatott nagy zárt rendszerből, és a sokkal kisebb, de általában még mindig makroszkopikusnak feltételezett

alrendszerből áll, pontosabban ilyenek sokaságát tartalmazza. Az utóbbi az általunk tanulmányozott rendszer, ami termikus és anyagi kölcsönhatásban van a környezetével.

A nagykanonikus eloszlás kiszámítása analóg a kanonikuséhoz. Legyen $\rho_N(q, p)$ annak a valószínűsége, hogy a rendszerben részecske van, és a (q, p) -vel jelzett fáziscellának megfelelő mikroállapotban van:

$$\rho_N(q, p) = \frac{\Omega'_{N_R-N}(E_R - E(q, p))}{\Omega_R(E_R)}, \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \ln \rho_N(q, p) &= \text{const} + \frac{\partial \ln \Omega'_N(E)}{\partial E} \Big|_{E_R, N_R} (-E_N(q, p)) + \\ &+ \frac{\partial \ln \Omega'_N(E)}{\partial N} \Big|_{E_R, N_R} (-N), \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

ahonnan

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta' E_N(q, p) - \alpha' N}. \quad (4.6)$$

Itt Z a nagykanonikus állapotösszeg:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dp dq}{h^{3N} N!} e^{-\beta' E_N(q, p) - \alpha' N} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha' N} Z_N, \quad (4.7)$$

ahol Z_N az N részecskét tartalmazó rendszer kanonikus állapotösszege, és megjelent a környezet hőmérsékletére és kémiai potenciáljára jellemző

$$\beta' = \frac{1}{k_B T'}, \quad (4.8)$$

illetve

$$\alpha' = -\beta' \mu' = \frac{\mu}{k_B T'}. \quad (4.9)$$

Mivel egyensúly esetén a makroszkopikus rendszer felveszi a hőtartályra jellemző hőmérsékletet és kémiai potenciálja beáll a részecsketartályra jellemző értékre, a továbbiakban elhagyjuk a vesszős jelölést.

4.2. Nagykanonikus potenciál

A statisztikai fizikai definíció:

$$\Phi = -k_B T \ln Z. \quad (4.10)$$

Áttérve az energia szerinti eloszlásra és felhasználva az eloszlások élességét, TDL-ben:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dE \omega_N(E) e^{-\beta E_N - \alpha N} \approx e^{-\beta \bar{E}_N - \alpha \bar{N}} e^{S/k_B} \Delta E \Delta N, \quad (4.11)$$

ahonnan:

$$\Phi = -k_B T \ln Z = \bar{E} - \mu \bar{N} - TS(\bar{E}, \bar{N}). \quad (4.12)$$

Az egyensúly feltétele ilyenkor a Φ nagykanonikus potenciál minimuma.

Példa Az ideális gáz nagykanonikus állapotösszege:

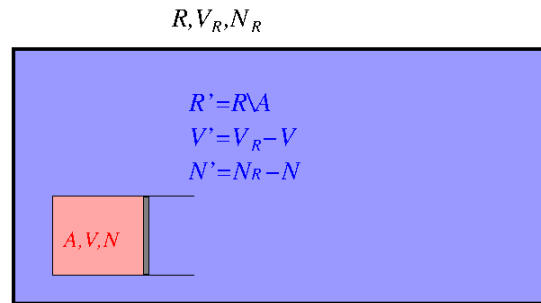
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N \frac{1}{N!} = \\ &= \exp \left[e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\Phi = -k_B T e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} = -pV, \quad (4.14)$$

amiből ismerős formulához jutunk:

$$N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\beta \Phi = \frac{pV}{k_B T}. \quad (4.15)$$

4.3. (T,P,N)-sokaság



4.2. ábra. A (T,P,N) sokaság szemléltetése. A nagy R zárt rendszer része a kis A rendszer. Az A alrendszer hőt és térfogatot is cserélhet az $R' = R \setminus A$ rendszerrel.

A következő megvizsgálandó elrendezést mindjárt a sokaság segítségével vezetjük be (lásd 4.2 ábra).

Tehát a vizsgált rendszerünk, ami egy nagyon nagy zárt rendszer része, hő és mechanikai kapcsolatban áll a környezetével tehát sem energiája, sem térfogata nem állandó, az utóbbit egy dugattyúval érzékeltettük. A megfelelő termodinamikai potenciál a szabadentalpia, vagy Gibbs-féle szabadenergia:

$$G(T, P, N) = E - TS + pV = \mu N, \quad (4.16)$$

illetve differenciálisan:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (4.17)$$

Annak a $\rho_V(q, p)$ valószínűsége, hogy a rendszerünk térfogata V és a (q, p) fáziscellával azonosított mikroállapotban van:

$$\rho_V(q, p) = \frac{1}{Y} e^{-\beta E_V(q, p) - \gamma V} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} Y(T, P, N) &= \int dV \int \frac{dq dp}{h^{3N} N!} e^{-\beta E_V(q, p) - \gamma V} = \\ &= \int dV \int dE \omega_V(E) e^{-\beta E - \gamma V}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

ahol $\gamma = \beta p$ és Y a (T, P, N) -állapotösszeg. A G szabadentalpia:

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y, \quad (4.20)$$

aminek belátását az olvasóra bizzuk. Az egyensúly feltétele ilyenkor a G szabadentalpia minimuma.

A térfogat várható értékére

$$\bar{V} = - \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right)_{T, N} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial p} \right)_{T, N}, \quad (4.21)$$

szórására pedig

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial \gamma^2} = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = \bar{V} k_B T \kappa_T \quad (4.22)$$

adódik, ahol felhasználtuk, hogy

$$\kappa_T = -\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} \quad (4.23)$$

az izoterm kompresszibilitás. Látszik, hogy $\kappa_T \geq 0$ adódik, ami megint a termodinamikából ismert stabilitási kritérium. Legyen $n = N/V$ a részecskeszám-sűrűség. Ha N rögzített, akkor n szórásnagyságára

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2 = N^2 \left\langle \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{\bar{V}} \right)^2 \right\rangle = N^2 \frac{\langle(\Delta V)^2\rangle}{\bar{V}^4} = n^2 \frac{1}{\bar{V}} k_B T \kappa_T. \quad (4.24)$$

Ugyanezt az eredményt kell kapnunk akkor is, ha a térfogat állandó és a részecskeszám fluktuál:

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{V^2} = n^2 \frac{1}{\bar{V}} k_B T \kappa_T, \quad (4.25)$$

amiből a részecskeszám-fluktuációkra adódik:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle n^2\rangle V k_B T \kappa_T. \quad (4.26)$$

Másfelől a nagykanonikus sokaság alapján:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (4.27)$$

A fenti két kifejezés összevetéséből kapjuk a következő termodinamikai összefüggést:

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = n^2 V \kappa_T, \quad (4.28)$$

amit – kissé körülményesen – termodinamikai átalakításokkal is le lehet vezetni.

5. fejezet

Korrelációk, szórás-kísérletek és válaszfüggvények

Eddig nem foglalkoztunk azzal, hogy a vizsgált makroszkopikus rendszerben helyfüggő fluktuációk is lehetnek. Legyen egy X extenzív mennyiség lokális sűrűsége $x(\underline{r})$. Nyilván:

$$\int_V x(\underline{r}) d^3r = X. \quad (5.1)$$

A korrelációs függvény definíciója:

$$C_{xx}(\underline{r}, \underline{r}') = \langle (x(\underline{r}) - \bar{x})(x(\underline{r}') - \bar{x}) \rangle = C(\underline{r} - \underline{r}'), \quad (5.2)$$

ahol az utolsó egyenlőség homogén rendszerben érvényes. Kiintegrálva a korrelációs függvényt

$$\begin{aligned} \int_V C_{xx}(\underline{r}) d^3r &= \frac{1}{V} \int_V d^3r' \int_V d^3r \langle (x(\underline{r}) - \bar{x})(x(\underline{r}') - \bar{x}) \rangle = \\ &= \frac{1}{V} \langle (X - \bar{X})(X - \bar{X}) \rangle = \frac{1}{V} \langle (\Delta X)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.3)$$

5.1. Sűrűségfluktuációk

$$n(\underline{r}) = \sum_{j=1}^N \langle \delta(\underline{R}_j - \underline{r}) \rangle, \quad (5.4)$$

$$\int n(\underline{r}) d^3r = \bar{N} = \bar{n}V, \quad (5.5)$$

$$C_{nn}(\underline{r} - \underline{r}') = \sum_{j \neq k} \langle \delta(\underline{R}_j - \underline{r}) \delta(\underline{R}_k - \underline{r}') \rangle = \bar{n}^2 g(\underline{r} - \underline{r}'), \quad (5.6)$$

ahol \underline{R}_j a j -edik részecske helyvektora, és $g(\underline{r} - \underline{r}')$ neve párkorrelációs, vagy radiális eloszlásfüggvény. Fizikai jelentése, hogy $4\pi r^2 \bar{n} g(r) dr$ annak a várható értéke, hogy hány részecske van egy r sugarú, dr vastagságú gömbhéjban, ha az origóban van részecske.

$$\iint d^3r d^3r' C_{nn}(\underline{r}, \underline{r}') = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle. \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} \iint d^3r d^3r' (C_{nn}(\underline{r}, \underline{r}') - \bar{n}^2) &= \bar{n}^2 V \int d^3r [g(\underline{r}) - 1] = \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2 = -\langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Láttuk, hogy $\langle (\Delta N)^2 \rangle = V \bar{n}^2 k_B T \kappa_T$, vagyis

$$\int d^3r [g(r) - 1] = k_B T \kappa_T - \frac{1}{\bar{n}}. \quad (5.9)$$

Definiáljuk az $F(\underline{k})$ sztatikus szerkezeti faktort a következőképpen:

$$F(\underline{k}) = 1 + \bar{n} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [g(\underline{r}) - 1] d^3r, \quad (5.10)$$

ami lényegében a párkorrelációs függvény Fourier-transzformáltja. A fentiekből következik, hogy

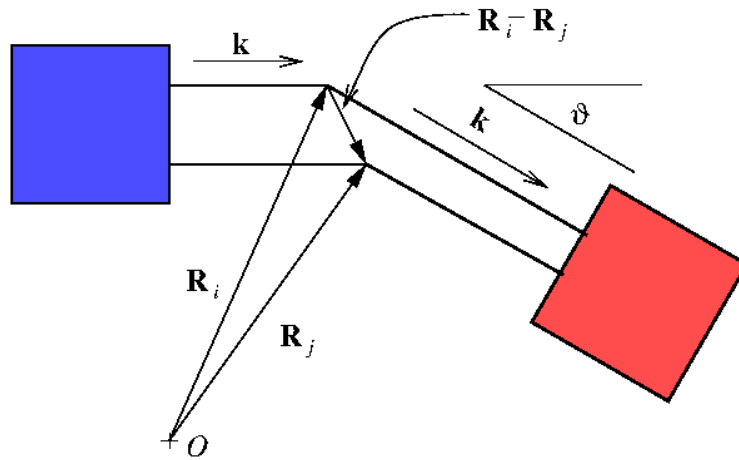
$$\lim_{k \rightarrow 0} F(\underline{k}) = \bar{n} k_B T \kappa_T. \quad (5.11)$$

A sztatikus szerkezeti faktor elnevezés onnan származik, hogy ez a függvény jelenik meg a rugalmas szórás kísérletek hatáskeresztmetszeténél. Ennek megmutatásához először alakítsuk át $F(\underline{k})$ -t:

$$\begin{aligned} F(\underline{k}) &= \frac{1}{\bar{n}V} \iint d^3r d^3r' \sum_{j \neq k} \langle \delta(\underline{R}_j - \underline{r}) \delta(\underline{R}_k - \underline{r}') \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot(\underline{r}-\underline{r}')} - \bar{n} \delta(\underline{k}) + 1 = \\ &= \frac{1}{\bar{N}} \sum_{j \neq k} \langle e^{i\mathbf{k}\cdot(\underline{R}_j - \underline{R}'_k)} \rangle - \bar{n} \delta(\underline{k}) + 1 = \frac{1}{\bar{N}} \sum_{j,k} \langle e^{i\mathbf{k}\cdot(\underline{R}_j - \underline{R}'_k)} \rangle - \bar{n} \delta(\underline{k}) = \\ &= \langle n(\underline{k}) n(-\underline{k}) \rangle - \bar{n} \delta(\underline{k}), \end{aligned} \quad (5.12)$$

ahol az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy a szumma alatti kifejezés csak a helyvektorok különbségétől függ, és az egyik indexre kiösszegezve \bar{N} -et kapunk.

Szórás kísérletekben valamilyen hullámot (elektromágneses, neutron, stb.) bocsátanak az anyagra, ami azzal kölcsönhatásba lép. A részecskéken történő szóródás mechanizmusát nem vizsgáljuk.



5.1. ábra. Szórás szemléltetése

Definiáljuk a $\underline{k} = \underline{k}_2 - \underline{k}_1$ vektort, és számítsuk ki a szórás fázistényezőit:

$$\Delta\varphi_1 = \underline{k}_1(\underline{R}_j - \underline{R}_i), \quad (5.13a)$$

$$\Delta\varphi_2 = \underline{k}_2(\underline{R}_j - \underline{R}_i), \quad (5.13b)$$

$$(5.13c)$$

ahonnan

$$\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 = \underline{k}(\underline{R}_j - \underline{R}_i). \quad (5.14)$$

A szórás differenciális hatáskeresztmetszete az atomi szórásra és a szerkezetre jellemző tényezőkből áll. Az atomi szórás hatáskeresztmetszete

$$\sigma_0(\vartheta) = |f_0(\vartheta)|^2, \quad (5.15)$$

ahol megjelent az ismertnek feltételezett atomi szórási amplitúdó abszolút érték négyzete. A differenciális hatáskeresztmetszetre

$$\sigma(\vartheta) = \sigma_0(\vartheta) \sum_{i,j} \langle e^{i\underline{k}(\underline{R}_j - \underline{R}_i)} \rangle = \sigma_0(\vartheta) \bar{N} F(\underline{k}) \quad (5.16)$$

adódik, eltekintve a direkt nyalábnak megfelelő $\delta(\underline{k})$ -s tagtól.

5.2. Válaszfüggvények

Eddig spontán fluktuációkkal foglalkoztunk. Mi történik, ha az egyensúlyi átlagtól való kis eltérést külső hatás hozza létre? Tekintsük a következő perturbációt:

$$H = H_0 - FX, \quad (5.17)$$

ahol az F külső erő az X extenzív mennyiségen keresztül kapcsolódik az energia kifejezéséhez. Példaként a mágnesezettségre, illetve a mágneses indukció vektorra lehet gondolni. Fel fogjuk tenni, hogy F kicsiny, és ennek megfelelően a hatása, a *perturbációra adott válasz* is kicsinynek tekinthető:

$$\bar{X}_F - \bar{X}_0 = \chi F, \quad (5.18)$$

ahol bevezettük a χ (általánosított) szuszceptibilitást. Figyelem: a perturbáció bekapcsolása után megvárjuk az új egyensúly beálltát és az egyensúlyi értékekben bekövetkezett változást tekintjük válasznak.

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{\int dq dp X e^{-\beta H_0 + \beta F X}}{\int dq dp e^{-\beta H_0 + \beta F X}} \right) \Big|_{F=0} = \beta \frac{\int dq dp X^2 e^{-\beta H_0 + \beta F X}}{\int dq dp e^{-\beta H_0 + \beta F X}} \Big|_{F=0} - \\ &- \left(\frac{\int dq dp X e^{-\beta H_0 + \beta F X}}{\int dq dp e^{-\beta H_0 + \beta F X}} \right)^2 \Big|_{F=0} = \beta \langle (\Delta X)^2 \rangle_0. \end{aligned} \quad (5.19)$$

A figyelemre méltó eredmény azt jelenti, hogy a kis külső hatásra adott válasz csak a perturbálatlan rendszer jellemzőin keresztül függ a rendszertől. Ez lehetővé teszi, hogy kis terekkel tanulmányozzuk a perturbálatlan rendszer sajátosságait. A kapott összefüggés emlékeztet a korábban már nyert fluktuációs képletekre, és nyilvánvaló egyenlőtlenséget jelent a szuszceptibilitásra.

A korábban levezetett összefüggés alapján:

$$\chi = \beta V \int C_{xx}(\underline{r}) d^3 r = \beta \langle (\Delta X)^2 \rangle_0. \quad (5.20)$$

Bevezetve a

$$C(\underline{k}) = \int C_{xx}(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 r \quad (5.21)$$

Fourier-transzformáltat, azt kapjuk, hogy $\chi = \beta V C(0)$. Természetesen lehet helyfüggő perturbációt is alkalmazni. Ha az

$$F(\underline{k}) = \int F(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 r \quad (5.22)$$

Fourier-komponensekkel írjuk le a helyfüggést, az eredmény igen egyszerű lesz:

$$\Delta X(\underline{k}) = X(\underline{k}) - \bar{X} = \chi(\underline{k}) F(\underline{k}), \quad (5.23)$$

ahol

$$\chi(\underline{k}) = \beta V C(\underline{k}) \quad (5.24)$$

az egyensúlyi válaszfüggvény.

Az eddigiekben feltételeztük, hogy ugyanannak a mennyiségnek a megváltozására vagyunk kíváncsiak, amin keresztül a perturbáció a rendszer energiájához csatolódik. Előfordulhat, hogy egy perturbáció más mennyiség megváltozását is magával hozza. Pl. az elektromos térerősség a polarizáción keresztül csatolódik, de okozhat térfogatváltozást is. Ilyenkor értelemszerűen az úgynevezett kereszt-korrelációs függvényekből kell kiindulni:

$$C_{yx}(\underline{r}, \underline{r}') = \langle (y(\underline{r}) - \bar{y})(x(\underline{r}') - \bar{x}) \rangle. \quad (5.25)$$

Ennek felhasználásával

$$\Delta Y = \chi_{YX} F \quad (5.26)$$

és

$$\chi_{yx} = \beta V \int C_{y,x}(\underline{r}) d^3r = \beta \langle (Y - \bar{Y})(X - \bar{X}) \rangle. \quad (5.27)$$

6. fejezet

Kölcsönható rendszerek, fázisátalakulások

6.1. Boltzmann-féle rendeződési elv

Általános tapasztalat, hogy a makroszkopikus rendszerek külső paraméterek (pl. hőmérséklet) változtatásával hirtelen átalakulásokon mennek át. Ilyenkor fázisátalakulásról beszélünk. Pontosabb definíciót a termodinamika segítségével lehet adni: a paramétertérnek azon tartománya, amelyen a szabadentalpia analitikus egy fázist jelöl ki. A legegyszerűbb fázisok a halmazállapotok.

Tekintsünk egy egyszerű atomos gázt, amelynek részecskéi között kölcsönhatás van. A rendszer szabadenergiája:

$$F = E - TS. \quad (6.1)$$

A belső energia függ a

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U_2(r_{ij}) + \sum U_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) + \dots \quad (6.2)$$

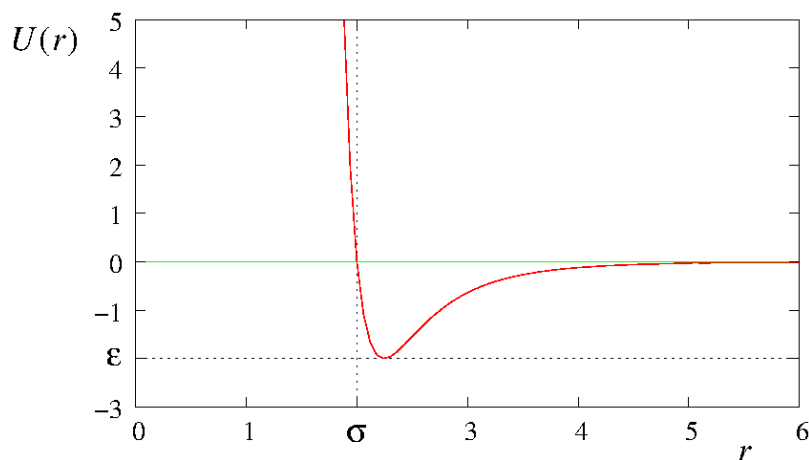
részecskék közötti távolság, U_2 a párkölcsönhatás és gyakran csak ezt vesszük figyelembe. A párpotenciál alakját meghatározza, hogy rövid távolságon taszító, nagy távolságon pedig vonzó kölcsönhatás uralkodik.

Sokszor alkalmazzák az ún. Lennard-Jones potenciált:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.3)$$

ami két paraméterrel jellemzi a potenciált.

Felmerül a kérdés, hogy miért alakulnak ki különböző fázisok. Erre kvalitatív választ a Boltzmann-féle rendeződési elv ad.



6.1. ábra. Lennard-Jones potenciál alakja.

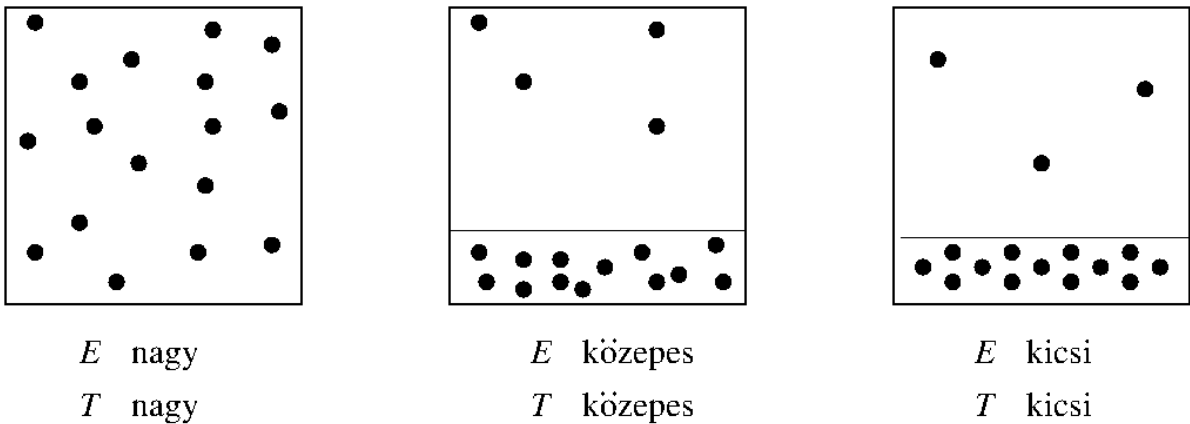
Egyensúlyban a rendszer a szabadenergiájának minimumára törekszik. Magas hőmérsékleten, mivel az $F = E - TS$ kifejezésben az entrópia meg van szorozva a hőmérséklettel, ezt a minimumot úgy lehet elérni, hogy az entrópiát nagynak állítja be a rendszer, még azon az áron is, hogy az energiája nagy, hiszen a részecskék távol vannak egymástól, vagyis nem a potenciálvölgy minimuma környékén tartózkodnak. Ha a hőmérsékletet csökkentjük, elérünk egy pontot, amikor már érdemes lesz az kölcsönhatási energia tagot is jóval alacsonyabbnak választani, de természetesen ilyenkor az entrópia kisebb lesz. Végül elegendően alacsony hőmérsékleten már az is „megéri” a rendszernek, hogy a részecskéket szabályos rendbe állítsa, vagyis az entrópia igen alacsony lesz, de az energiátag csökkenése ezt kompenzálja.

A halmazállapot-változások a leggyakrabban vizsgált fázisátalakulások, de számos más esettel is találkozunk: ferromágnes-paramágnes átalakulás során a mágneses rend változik, a szerkezeti átalakulásoknál a kristályos rend változik, az ötvözetek rendezetlen átalakulásánál pedig az ötvözetek egymásban való oldhatósága változik meg.

6.2. A fázisátalakulások osztályozása, elsőrendű átalakulások

Ehrenfest vezette be a következő osztályozást:

- ha a fázisátalakulásnál a G szabadentalpiának első deriváltja nem folytonos, akkor elsőrendű,
- ha a második derivált nem folytonos, akkor másodrendű a fázisátalakulás.



6.2. ábra. A Boltzmann-rendeződés szemléltetése. A hőmérséklet és ezzel együtt az energia a balról jobbra csökken.

Elvben (és modellekben) magasabb rendű átalakulások is lehetségesek, de ezek jelentősége elenyésző.

Az elsőrendű átalakulásoknál látens hő lép fel. Ez azonnal látszik a 6.3 ábrán is. Itt felhasználtuk, hogy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V, \quad (6.4)$$

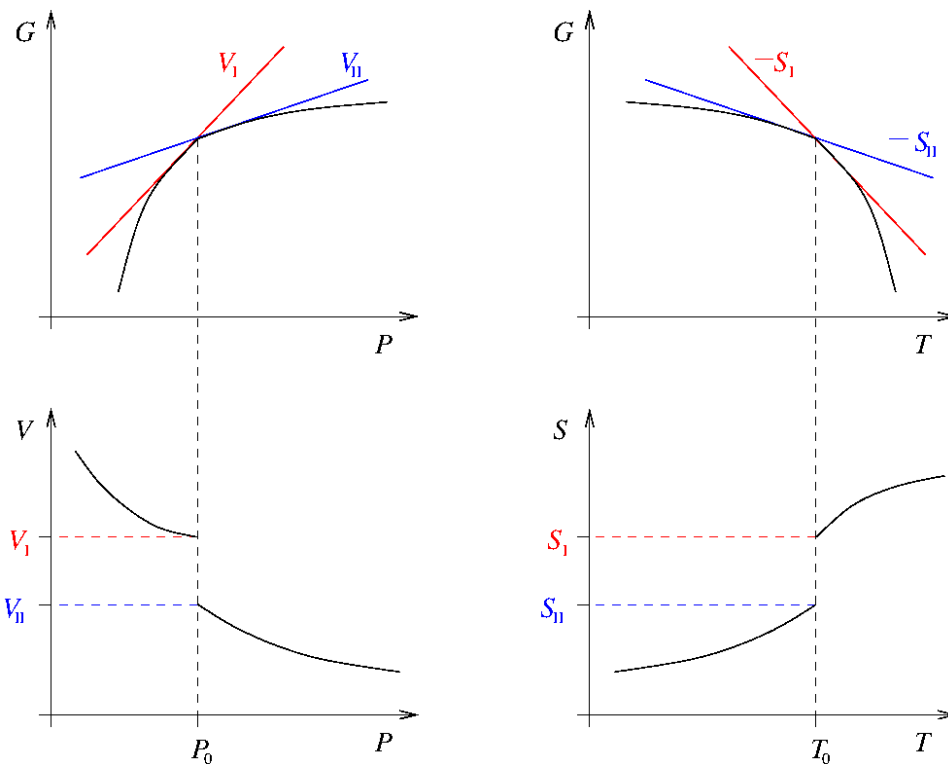
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S. \quad (6.5)$$

A különböző fázisokat fázishatárok választják el, amelyeket a fázisdiagram segítségével lehet ábrázolni. Ha csak a halmazállapot-változásokat vizsgáljuk, a következő fázisdiagramot kapjuk 6.4 ábra.

A fázisdiagramon a nevezetes pontok és vonalak is fel vannak tüntetve. A folyadék és a gőzfázis valójában csak a gőznyomás görbén különböztethető meg, ahol a két fázis együtt létezik, koegzisztál. A gőznyomás görbe ugyanis a kritikus pontban véget ér, tehát a gázfázis és a folyadékfázis a szaggatott vonallal jelzett úton egymásba átalakítható úgy, hogy közben a szabadentalpia végig analitikus marad, vagyis fázisátalakulás nélkül.

Határozzuk meg a fázishatárok differenciálegyenletét! A fázishatáron a két fázis együtt van jelen, ilyenkor az egyensúly feltétele, hogy a kémiai potenciálok megegyezzenek. Mivel $G = \mu N$, a szabadentalpiáknak is meg kell egyezni, és ez igaz a fázishatár mentén történő elmozdulásra is:

$$dG_{\text{I}} = dG_{\text{II}} \quad (6.6)$$



6.3. ábra. A szabadentalpia viselkedése elsőrendű fázisátalakulás során.

Állandó részecskeszám mellett ($dN = 0$):

$$V_I dp - S_I dT = V_{II} dp - S_{II} dT, \quad (6.7)$$

vagyis

$$\Delta V dp = \Delta S dT, \quad (6.8)$$

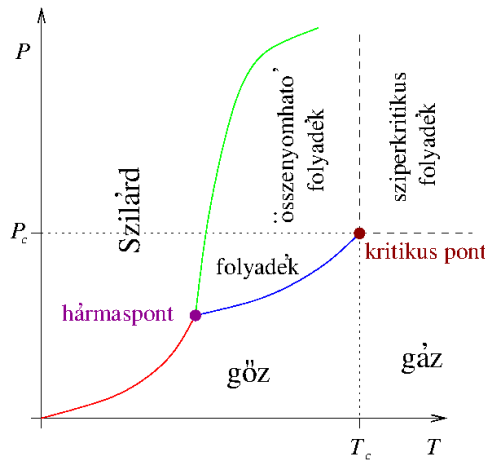
amiből adódik a Clausius-Clapeyron egyenlet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (6.9)$$

ahol $\Delta H = T \Delta S$ az átalakuláshoz kapcsolódó látens hő.

6.3. A van der Waals-elmélet

Az ideális gáz elmélete és egyszerű perturbatív kiegészítése nem ad számot a fázisátalakulásokról. Az első sikeres próbálkozás van der Waals-é volt, aki az ideális gázra érvényes



6.4. ábra. Tipikus halmazállapot-változás fázisdiagram. A görbék elnevezése: piros: szublimációs-, zöld fagyás-, kék gőznyomás görbe.

$p = nk_B T$ állapotegyenlet helyett a következőt javasolta:

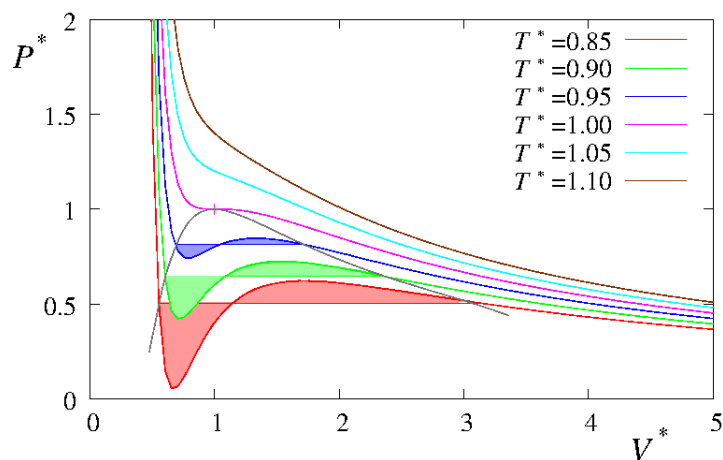
$$p = \frac{nk_B T}{1 - bn} - an^2. \quad (6.10)$$

Ez a képlet egy fizikai megfontoláson (és nem levezetésen) alapszik. A részecskék közötti kölcsönhatást úgy vesszük figyelembe, hogy a potenciál rövidtávú, taszító magja révén a részecskék számára rendelkezésre álló térfogat csökken – ezt írja le a b paraméter. A potenciál vonzó része a nyomást csökkenti, amit az a paraméter segítségével veszünk figyelembe. A taszításnál a sűrűséggel arányos a kizárt térfogat, a vonzó tagnál a sűrűség négyzete szerepel, mivel itt két részecske kölcsönhatását kell figyelembe venni. A fenti egyenletből átrendezéssel

$$p \left(1 - b \frac{N}{V}\right) = \frac{N}{V} k_B T - a \left(\frac{N}{V}\right)^2 \left(1 - b \frac{N}{V}\right) \quad (6.11)$$

adódik, amit V^3 -bel beszorozva, V -re harmadfokú egyenletet kapunk. Ennek megfelelően a 6.5 ábrán látható izotermákat nyerjük.

Bizonyos hőmérséklet alatt megjelennek tehát olyan izotermák, amelyeknél $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$, vagyis az izoterm kompresszibilitás negatív. Ezek a pontok nem felelnek meg a termodinamikai stabilitás feltételének. Maxwell mutatta meg, hogy ilyen esetben mi fizikai izotermák meghatározásának módszere. Itt is abból indulunk ki, hogy koegzisztencia esetén az egy részecskére eső g szabadentalpiáknak meg kell egyezni. Mivel izotermát vizsgálunk, nemcsak $dN = 0$, hanem $dT = 0$ is.



6.5. ábra. A van der Waals gáz izotermái redukált dimenziótlan paraméterekben (6.17).

$$g = \int v dp, \quad (6.12)$$

ahol v az egy részecskére eső térfogat. A fenti ábrából következik a Maxwell-konstrukció: a vízszintes izotermát úgy kell behúzni, hogy az alatta és a fölötte lévő területek megegyezzenek. A vízszintes szakasz fizikai jelentése érthető: amíg koegzisztencia van, a rendszer térfogatának változtatása nem változtatja meg a nyomást, hanem csak a folyadék gáz-arányt. A vízszintes szakasszal az izoterma nem-analitikussá válik, tehát a fázishatárt az ábrán jelzett, harang alakú, koegzisztencia görbe jelöli ki.

A kritikus pont meghatározásához észre kell venni, hogy itt az izoterma első és második deriváltja eltűnik. A van der Waals-egyenlettel együtt ez éppen három egyenlet három ismeretlenre, aminek megoldása:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (6.13)$$

$$n_c = \frac{1}{3b}, \quad (6.14)$$

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad (6.15)$$

ahonnan

$$\frac{n_c k_B T_c}{p_c} = \frac{8}{3}. \quad (6.16)$$

Ez azt sugallja, hogy minden valódi gáz kritikus paramétereinek fenti kombinációja univerzális állandóhoz vezet. A kritikus paraméterekkel dimenziótlanná téve a van der

Waals-egyenletet, anyagi állandóktól mentes állapotegyenlethez jutunk:

$$(p^* + 3n^{*2}) \left(\frac{3}{n^*} - 1 \right) = 8T^*, \quad (6.17)$$

ahol $p^* = p/p_c$, $n^* = n/n_c$ és $T^* = T/T_c$. Ez a megfelelő állapotok tétele néven ismert összefüggés azt mondja ki, hogy az ún. redukált mennyiségek felhasználásával minden valódi gáz azonos alakú állapotegyenlettel írható le. Azonban ez nem tétel, hanem a van der Waals-közelítés következménye, amit kísérletileg ellenőrizni kell. Meglepő módon valami igazság van benne! Valóban, a kritikus pont közelében a $p^*(n^*, T^*)$ függvények azonos alakra hozhatók, ez azonban különbözik a van der Waals-egyenletből következő összefüggéstől. Pl. a koegzisztencia görbe a van der Waals-elméletben parabolikus, a valóságban ennél jóval laposabb.

6.4. Ferromágneses fázisátalakulás

Megfelelő körülmények között, kölcsönható spinek makroszkopikus rendszerében lehetséges egy olyan átalakulás, aminek révén a külső tér nélküli, spontán mágnesezettség jön létre. Mielőtt ennek a tárgyalásába fognánk, tekintsük a nem kölcsönható, rácspontokhoz rögzített spinek rendszerét!

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy az elemi mágneseknek (spineknek) csak két beállásuk lehet, fel vagy le. Külső tér nélkül a spinek rendezetlenül állnak, a külső tér hatására igyekeznek a térrel párhuzamosan beállni, ami eredő mágnesezettséghez vezet. Csak $T = 0$ hőmérsékleten áll azonban minden spin párhuzamosan a térrel (ez az alapállapot), magasabb hőmérsékleten ez a tökéletes rend valamelyest zavart szenved, végül végtelen magas hőmérsékleten eltűnik a mágnesezettség, és a spinek teljesen rendezetlenül állnak. A rendszer Hamilton-függvénye:

$$H = -B\mu \sum_i s_i = -h \sum_i s_i, \quad (6.18)$$

ahol csak a tér nagyságát jelöltük és μ az elemi mágnesek momentuma, az s_i változó pedig $+1$ vagy -1 értéket vehet fel. Vizsgáljuk ezt a rendszert a kanonikus sokaság segítségével!

$$\rho(\sigma_i) = \frac{e^{\beta h \sum_j \sigma_j}}{\sum_{\sigma_j} e^{\beta h \sum_j \sigma_j}} \quad (6.19)$$

annak a valószínűsége, hogy a 2^N spinkonfigurációból éppen a σ_i -vel jelzett valósul meg.

Számítsuk ki a T hőmérsékletű rendszerben a mágnesezettség várható értékét! Ehhez elég meghatározni egyetlen spin várható értékét:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i e^{\beta h \sigma_i}}{\sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta h \sigma_i}} = \frac{e^{\beta h} - e^{-\beta h}}{e^{\beta h} + e^{-\beta h}} = \text{th}(\beta h). \quad (6.20)$$

Az eredmény természetesen nem függ i -től. Innen

$$\langle M \rangle = N\mu\langle\sigma\rangle = N\mu\text{th}(\beta h). \quad (6.21)$$

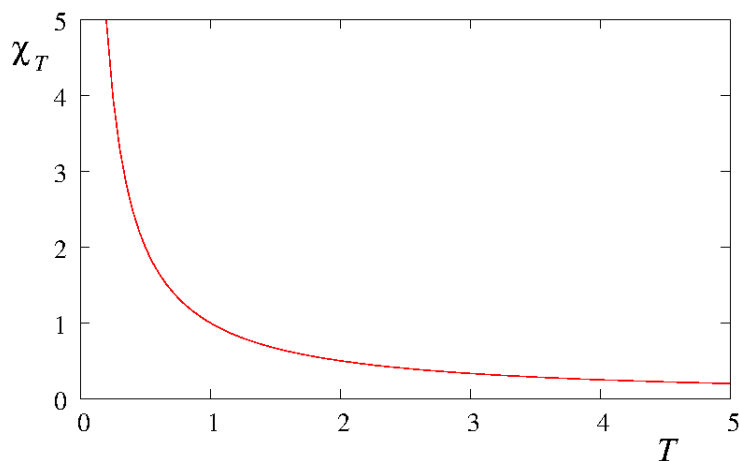
Az izoterm szuszeptibilitást a definíció alapján számítjuk:

$$\begin{aligned} \chi_T(B) &= \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N\mu \frac{\partial \text{th}(\beta h)}{\partial B} = N\mu^2 \frac{\partial \text{th}(\beta h)}{\partial h} = \\ &= \beta N\mu^2 (1 + \text{th}^2(\beta h)) = \beta N\mu^2 \frac{1}{\text{ch}^2(\beta h)}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Ebből a képletből adódik a

$$\chi_T(B \rightarrow 0) = \beta N\mu^2 \quad (6.23)$$

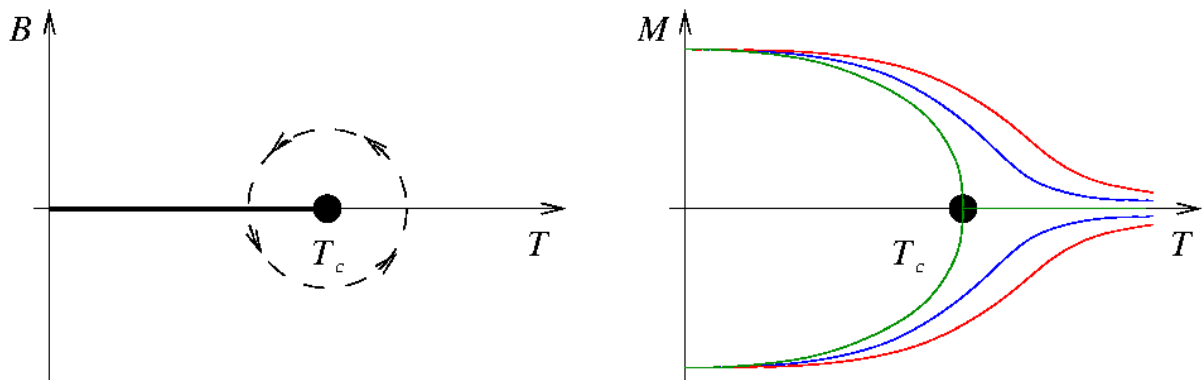
alakú Curie-törvény, ami azt mondja ki, hogy paramágneses anyagoknál, (ahol a kölcsönhatás az elemi mágnesek között elhanyagolható) a zérus külső tér melletti izoterm szuszeptibilitás a hőmérséklet inverzével arányos, mint azt a 6.6 ábra szemlélteti.



6.6. ábra. Paramágnes szuszeptibilitása (6.23).

Tekintsünk most már egy ferromágneses anyagot. Ilyenkor az elemi mágnesek közötti kölcsönhatás miatt spontán, külső tér nélküli mágnesezettség alakulhat ki az anyagban. Az egyszer ség kedvéért tekintsünk egy erősen anizotrop, csak kétféle beállást megenged mágnesset. A megfelel fázisdiagram a 6.7 ábrán látható.

A 6.7 ábrán a bal oldali diagrammon a vastag vonal a fázishatár, amelynek két oldalán különböző irányú spontán mágnesezettséget tapasztalunk, és az egyikről a másikra való átugrás nyilván nem analitikus függvénnyel írható le. Ugyanakkor azt is látjuk, hogy – analógiában a folyadék-gáz átalakulással – a fázishatár itt is egy kritikus pontban végződik, T_c -ben. Ennél, ú.n. Curie-hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten nincsen



6.7. ábra. Ferromágneses fázisdiagram. Bal: $B - T$ diagram. A kritikus pont körbejárható. Tehát hőmérséklet emelésével fázisátalakulás nélkül is át tudunk jutni a fázishatáron. Jobb: $M - T$ diagramm különböző külső mágneses tér mellett, zöld zérus, kék kicsi, piros nagyobb külső mágneses térhez tartozó fázishatárok.

spontán mágnesezettség. Ezt a pontot megkerülve (ld. a szaggatott vonalat) analitikus út mentén el lehet jutni az egyik irányú mágnesezettségből a másik irányúba. Érdeemes a mágnesezettség – hőmérséklet diagramot is felvenni lásd 6.7 jobb oldali ábra.

A spinek közötti kölcsönhatás leírásának legegyszerűbb mikroszkopikus modellje az Ising-modell:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (6.24)$$

ahol $\langle ij \rangle$ azt jelenti, hogy az első szomszéd párokra kell összegezni a rácsban, vagyis rövid hatótávolságú kölcsönhatást vezetünk be, J a kölcsönhatás, amit kicserélődési integrálnak is szoktak nevezni, utalva a mágneses kölcsönhatás kvantummechanikai eredetére. Alapvető kérdés, hogy kialakulhat-e ilyen rövid hatótávolságú rendszerben hosszú távú rend. Ahhoz, hogy külső tér nélkül eredő (spontán) mágnesezettsége legyen a rendszernek, ilyen hosszú hatótávolságú rendre van szükség, hiszen a véges méretű, akár egy irányban álló domének a TDL-ben kioltják egymást.

Elemezzük a fenti mágneses modellt külső tér nélkül a Boltzmann-féle rendeződési elv alapján! A legalacsonyabb energiájú, ú.n. alapállapotban minden spin egy irányba mutat. Ilyen állapotból kettő van, az egy spinre eső entrópia a TDL-ben eltűnik. Alacsony hőmérsékleten a szabadenergia minimumát az energia-tag uralja, és a spinek többsége egy irányba mutat. A hőmérséklet emelésével egyre fontosabbá válik az entropikus tag, egyre jobban szétzilálódik a rend, míg végül a Curie-pontban teljesen eltűnik. Nagy kérdés, hogy mekkora hőmérséklet kell ahhoz, hogy szétzilálódjék a rend – erről a fenti, kvalitatív megfontolás nem mond semmit. Lehet, hogy már tetszőlegesen kis pozitív hőmérséklet elég? Az egydimenziós modellt viszonylag könnyen meg lehet oldani,

és kiderül, hogy ott valóban ez a helyzet: nincsen $T > 0$ -ra spontán mágnesezettség. Természetesen az egydimenziós spinlánc rendjét a legkönnyebb elrontani. Mi a helyzet a kétdimenziós modellel? Ez már nem egyszerű probléma, de a matematikai fizika egyik nagy diadalaként Onsagernek sikerült megoldania. Kiderült, hogy a kétdimenziós Ising-modellnek van nemtriviális Curie-pontja! Ezt a számítást nem követjük, hanem egy széles körben alkalmazható, ún. átlagtér (mean field) közelítéssel fogjuk leírni a ferromágneses átalakulást. A ferromágneses átalakulások esetében ezt Weiss-elméletnek hívják.

Térjünk vissza a teljes Ising Hamilton-függvényhez! Vegyük észre, hogy az átírható a következő alakra:

$$H = - \sum_i \left(h + \frac{J}{2} \sum_{j=NN_i} \sigma_j \right) \quad (6.25)$$

ahol a második összegzés az i -edik spin első szomszédaira (next nearest neighbor) terjed ki. Ez a kifejezés úgy olvasható, hogy a σ_i spinre egy

$$h_{\text{eff}} = h + \frac{J}{2} \sum_{j=NN_i} \sigma_j \quad (6.26)$$

effektív tér hat, vagyis a külső téren kívül a szomszédos spinek lokális, vagy molekuláris tere. A közelítés abban áll, hogy ezt a teret átlagosan vesszük figyelembe (Weiss-féle átlagtér elmélet):

$$h_{\text{mf}} = h + \frac{J}{2} \sum_{j=NN_i} \sigma_j = h + \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle, \quad (6.27)$$

ahol z a koordinációs szám, és megjelent (az elvben a probléma megoldásából adódó) spin várható érték. Úgy teszünk, mintha már ismernénk ezt az értéket! Ekkor egy független spinekből álló rendszerhez jutottunk, aminek Hamilton-függvénye:

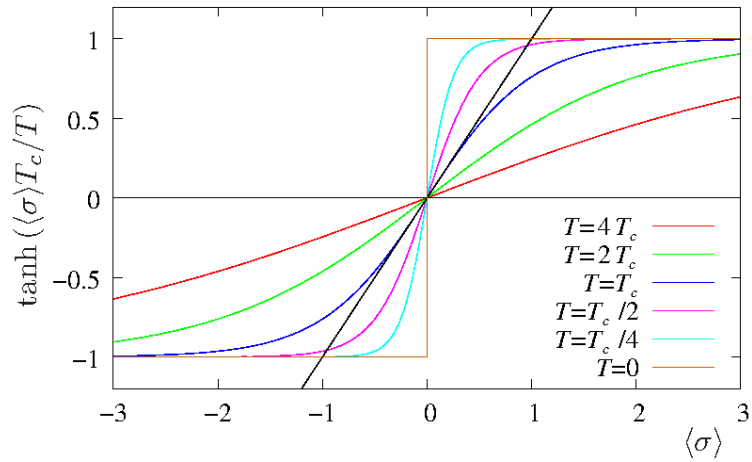
$$H = -h_{\text{mf}} \sum_i \sigma_i. \quad (6.28)$$

Ennek a megoldását azonban ismerjük:

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left[\beta \left(h + \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right) \right] \quad (6.29)$$

ami most egy implicit egyenlet $\langle \sigma \rangle$ -re, vagyis a mágnesezettségre ($M = N\mu\langle \sigma \rangle$). A megoldást a 6.8 ábra grafikusán szemlélteti.

A 6.8 ábrán az $y = \langle \sigma \rangle$ egyenest is ábrázoltuk. A grafikus megoldás ennek az egyenesnek és a tanh görbének a metszéspontjaiból adódik. Látszik, hogy $\beta = 1/k_B T$ értékétől függően lehet 1 vagy 3 megoldás (ez emlékeztet a van der Waals-állapotegyenletre!). A tanh függvény deriváltja az origóban $\beta Jz/2$. Magas hőmérsékleten a derivált kisebb,

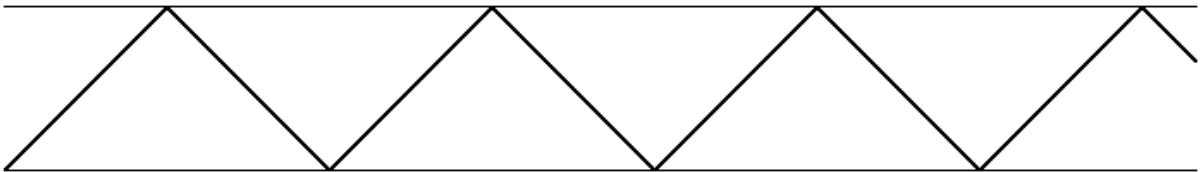


6.8. ábra. A (6.29) egyenlet grafikus szemléltetése.

mint 1 és csak 1 megoldás létezik. Alacsony hőmérsékleten a derivált nagyobb, mint 1, vagyis 3 megoldás létezik. Ezek közül az egyik, a $\langle \sigma \rangle = 0$ -hoz tartozó instabil, amint azt később be fogjuk látni. Az el nem tűnő mágnesezettséget jelent megoldások mutatják, hogy ferromágneses fázissal van dolgunk. A Curie-pontnál a derivált éppen 1, vagyis

$$k_B T_c = \frac{Jz}{2} \quad (6.30)$$

adódik.



6.9. ábra. Kvázi-egydimenziós rácsszerkezet, a kétdimenziós négyzetrács $z = 4$ koordinációs számával.

Vegyük észre, hogy ebben a kifejezésben nem szerepel a rendszer dimenziója, csak a koordinációs szám, pedig láttuk, hogy pl. egy dimenzióban nincsen $T > 0$ esetén ferromágneses rend. Tekintsük a 6.9 ábrán látható, kvázi-egydimenziós elrendezést!

Ez a létra egy végtelen rács darabja, amelyen a koordinációs szám ugyanúgy 4, mint a négyzetrácson, vagyis az átlagtér elmélet ugyanazt a kritikus pontot eredményezi. Meg lehet azonban egzaktul mutatni, hogy egy ilyen végtelen létrán a termikus fluktuációk ugyanúgy lerombolják a ferromágneses rendet, mint az egydimenziós végtelen láncon. Vagyis alacsony dimenzióban az átlagtér közelítéssel baj van. Mi ennek az oka?

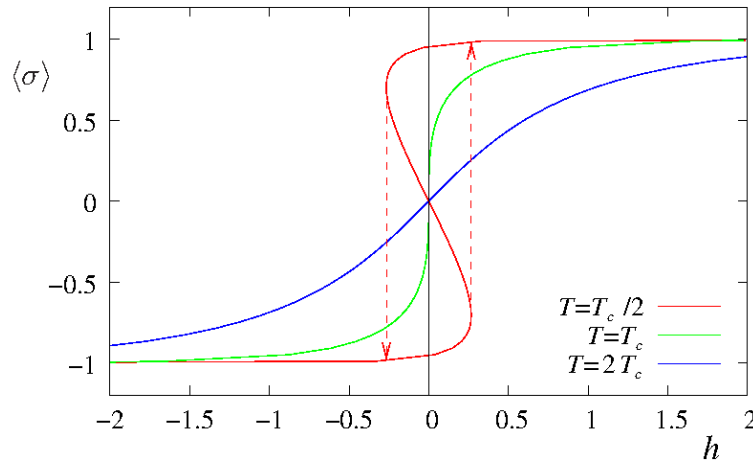
Az alkalmazott közelítés lényege, hogy a vizsgált σ_i spin körüli szomszédos spineket nem egzaktul, hanem csak átlagosan vesszük figyelembe, vagyis elhanyagoljuk a fluktuációkat. De éppen a fluktuációk felelősek a rend szétzilálásáért! Minél alacsonyabb a dimenzió, annál nagyobb jelentősége van a fluktuációknak.

Látjuk, hogy — egyezésben a kétdimenziós egzakt eredménnyel (valamint a magasabb dimenziós numerikus számításokkal) — az átlagtérelmélet fázisátalakuláshoz vezet $T > 0$ Curie-hőmérséklettel. Nézzük meg, mi adódik a szuszceptibilitásra! Először fejezzük ki a h teret a $\langle \sigma \rangle$, vagyis lényegében a mágnesezettség segítségével!

$$h = k_B T \operatorname{artanh} \langle \sigma \rangle - \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \quad (6.31)$$

Amiből meghatározható a szuszceptibilitás:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N\mu \left(\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial B} \right)_T = N\mu^2 \left(\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial h} \right)_T \quad (6.32)$$



6.10. ábra. Az átlagos mágnesezettség mágneses tér függése különböző hőmérsékleten.

A 6.10 ábrán látszik, hogy $h = 0$ -hoz $T > T_c$ esetén egy, $T < T_c$ -nél három megoldás tartozik, összhangban a korábbiakkal. Tudjuk, hogy a fluktuációk és a szuszceptibilitás közötti kapcsolat révén $\chi_T \geq 0$, tehát az alacsony hőmérsékleti fázisban az izotermákon termodinamikailag nem stabil állapotok jelennek meg, teljes analógiában a van der Waals-elmélettel. Ezért mondhattuk, hogy a $\langle \sigma \rangle$ megoldás a ferromágneses fázisban instabil. A Maxwell-szerkesztés itt a szimmetria miatt nagyon egyszerű: a $h = 0$ tengelyen kell a két stabil megoldást függőlegesen összekötni (ld. 6.10 ábra).

Számítsuk ki, hogyan függ a spontán mágnesezettség ($h = 0$) a hőmérséklettől a kritikus pont közelében. Ilyenkor a mágnesezettség kicsi és a tangens hiperbolikus függvényt

$\langle \sigma \rangle$ -ban harmadrendig sorba fejtjük és figyelembe vesszük, hogy $T - T_c$ is kicsi:

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \tanh \left(\beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right) \simeq \beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle - \frac{1}{3} \left(\beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right)^3 \simeq \\ &\simeq \langle \sigma \rangle \left(1 - \frac{T - T_c}{T_c} \right) - \frac{1}{3} \langle \sigma \rangle^3, \end{aligned} \quad (6.33)$$

amiből

$$\langle \sigma \rangle = \sqrt{3 \frac{T - T_c}{T_c}}, \quad (6.34)$$

vagyis a mágnesezettség gyökösen indul a kritikus hőmérséklettől lefelé.

A stabilitási kritériumnak nem mondanak ellent a $h = 0$ vonalon túl található, de pozitív szuszceptibilitású pontok. Ezek nem egyensúlynak, hanem metastabil állapotoknak felelnek meg. Segítségükkel kvalitatív képet lehet a hiszterézisről nyerni (ld. szaggatott vonalak). A valóságban a hiszterézis bonyolultabb jelenség, amelyben a doménszerkezet és a szennyezők fontos szerepet játszanak.

Az 6.10 ábráról látszik, hogy a kritikus izotermán a zérus térhez tartozó szuszceptibilitás végtelenné válik. Számítsuk ki, hogyan. Fejtsük sorba a $\langle \sigma \rangle(h)$ függvényt:

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \tanh \left[\beta \left(h + \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right) \right] \simeq \beta \left(h + \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right), \\ \langle \sigma \rangle \left(1 - \beta \frac{Jz}{2} \right) &= \langle \sigma \rangle \beta k_B (T - T_c) = \beta h, \\ \frac{\partial h}{\partial \langle \sigma \rangle} &= k_B (T - T_c), \end{aligned} \quad (6.35)$$

ahonnan

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N \mu^2 \left(\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial h} \right)_T = \frac{N \mu^2}{k_B} \frac{1}{T - T_c}. \quad (6.36)$$

Azt látjuk tehát, hogy a szuszceptibilitás divergál a Curie-pontban, ami a mágnesezettség minden határon túl növekvő fluktuációira utal. Ez ismét rámutat az átlagtér megközelítésben rejlő ellentmondásokra: Abból indulunk ki, hogy a fluktuációkat el lehet hagyni, és arra a következtetésre jutunk, hogy nagyon fontosak, sőt végtelen nagyok lehetnek, legalábbis a kritikus pont közelében.

A mágneses fázisátalakulás azonban nemcsak analóg a folyadék-gáz átalakulással, hanem különbözik is attól. A folyadékállapot és a gázállapot azonos szimmetriájú. Az Ising-modellnek $h = 0$ mellett van egy alapvető szimmetriája: Az energia nem változik, ha minden spint megfordítunk. $T > T_c$ esetén nincsen spontán mágnesezettség, vagyis a rendszer állapota tükrözi a Hamilton-függvény szimmetriáját. Alacsony hőmérsékleten, a ferromágneses fázisban a vagy pozitív, vagy negatív mágnesezettség alakul ki – hogy melyik, azt fluktuációk, vagy az különben elhanyagolható jelentőségű határfeltétel

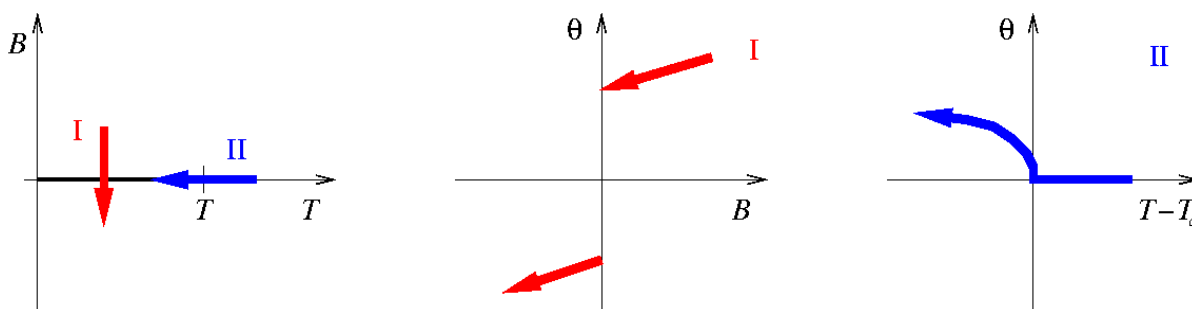
dönti el. Mivel itt a szimmetria úgy sérül, hogy nincsen jelen a Hamilton-függvényben a szimmetria-sértő külső tér, a jelenséget spontán szimmetria-sértésnek hívják. Ez fontos fogalom, amely kulcsszerepet játszik a szupravezetéstől a részecskefizikáig számos elméletben.

6.5. A fázisátalakulások Landau-elmélete

A ferromágnesség példa a rövid hatótávolságú kölcsönhatások következtében, kooperatív hatásra, fázisátalakulás során kialakuló hosszú távú rendre. Ilyenre számos példa van, és célszerűnek látszik egységes elméletbe foglalni őket, amint azt Landau tette. Mindezekelőtt be kell vezetni a θ rendparaméter fogalmát. Ez a mennyiség a kialakuló rend mértékére jellemző és tükrözi a fázisátalakulás során sérülő szimmetriát. Pl. a ferromágneses átalakulásnál természetes rendparaméter választás a $\theta = \langle \sigma \rangle$ (vagyis lényegében az egy spinre jutó mágnesezettség), amely a rendezetlen, magas hőmérsékleti fázisban eltűnik, majd a kritikus, Curie-ponttól kezdve fokozatosan növekszik, míg nulla hőmérsékleten eléri a maximális értéket:

$$|\langle \sigma \rangle| = 1 \quad (6.37)$$

Elsőrendű fázisátalakulásnál a rendparaméternek ugrása van, míg másodrendű átalakulásnál folytonosan változik. Szokás ezért a másodrendű fázisátalakulásokat folytonosoknak is nevezni. A ferromágneses fázisdiagramon (6.11 ábra) bemutatunk első- és másodrendű átalakulásokhoz tartozó utakat.



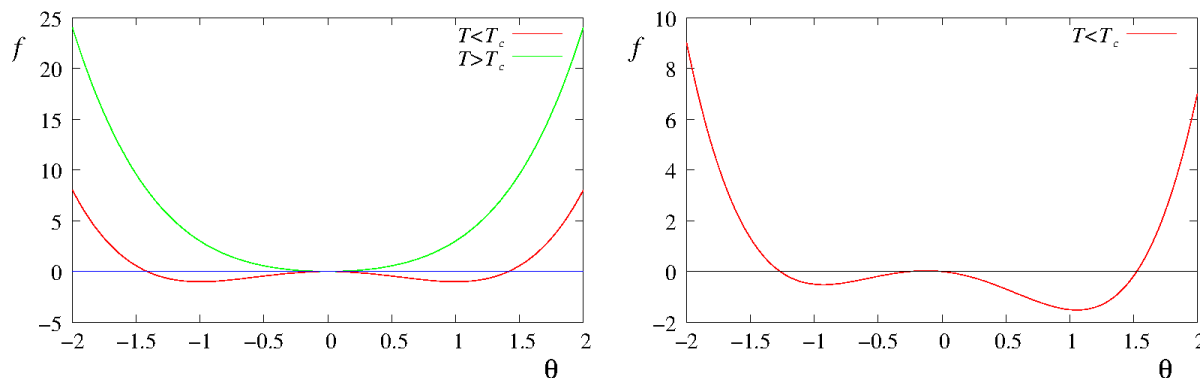
6.11. ábra. A ferromágneses átalakulások rendje.

A folyadék-gáz átalakulásnál szimmetria nem sérül, de ott is be lehet rendparamétert vezetni: $\theta = n - n_c$, vagyis az aktuális és a kritikus sűrűség különbségét. Pl. a térfogat változtatásával $T < T_c$ esetében a rendparaméterben ugrás lép fel (elsőrendű átalakulás).

Landau nyomán vizsgáljuk az egy részecskére eső f szabadenergiát a rendparaméter függvényében. Olyan alakot tételezünk fel, amelyik általánosan leírja a fázisátalakulást:

$$f = f_0 + A(T - T_c)\theta^2 + B\theta^4 - h\theta, \quad (6.38)$$

ahol az egyszerűség kedvéért a rendparaméterhez konjugált, szimmetriasért intenzív teret h -val jelöltük. Itt A -t és B -t állandónak tekintjük, noha természetesen az átalakulás szempontjából lényegtelen, gyenge hőmérséklet-függésük lehet. Tekintsük először a $h = 0$ esetet 6.12 ábra!



6.12. ábra. Az egy részecskére eső szabadenergia a Landau-modellben. Bal oldalt: külső tér nélkül $h = 0$, jobb oldalt: pozitív külső tér mellett $h > 0$.

Az egyensúlyt a szabadenergia minimuma tünteti ki. A kritikus pont fölött egyetlen minimum van, ami megfelel a rendezetlen fázis szimmetrikus megoldásának. A kritikus pont alatt 3 egyensúlyi helye van a szabadenergia-függvénynek, ezek közül egy, a szimmetrikus instabil, a másik kettő stabil és szimmetria-sértő (mivel csak az egyik valósul meg).

Vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha bekapcsoljuk a szimmetria-sértő teret. $T > T_c$ esetében egyszerűen eltolódik a szabadenergia minimuma, annak megfelelően, hogy a külső tér hatására a rendparaméter nem nulla értéket vesz fel. $T < T_c$ esetén a 6.12 ábra szerint alakul a helyzet. A megoldás egyértelmű, és tükrözi a tér szimmetria-sértő hatását, de látszik, hogy — legalábbis nem túl nagy tér esetén — van egy másik minimum is, ami a metastabil állapotnak felel meg.

A Landau-szabadenergia alapján egyszerűen lehet számítani az egyes mennyiségek viselkedését a kritikus pont közelében. Először legyen $h = 0$. A rendparaméter egyensúlyi értékét differenciálással kapjuk meg:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = 2A(T - T_c)\theta + 4B\theta^3 = 2\theta[A(T - T_c) + 2B\theta^2] = 0, \quad (6.39)$$

ahonnan $T > T_c$ hőmérsékletre adódik a $\theta = 0$ megoldás, $T < T_c$ esetén pedig:

$$\theta = \sqrt{\frac{A}{2B}(T_c - T)}. \quad (6.40)$$

Vagyis a rendparaméter gyökösen növekszik a kritikus pont alatt. A „szuszeptibilitás” számításához kis külső teret tekintünk, és hanyagoljuk el a rendparaméter magasabb hatványait:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = 2A(T - T_c)\theta - h = 0, \quad (6.41)$$

ahonnan

$$\frac{\chi_T}{N} = \left(\frac{\partial O}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{2A(T - T_c)}, \quad (6.42)$$

egyezésben a Curie–Weiss-törvénnyel. Mivel a Landau-elmélet általában a fázisátalakulásokra vonatkozik, a szuszeptibilitást itt általános értelemben kell használni. Például a folyadék-gáz átalakuláskor a külső tér lényegében a kémiai potenciál, a szuszeptibilitásnak az izoterm kompresszibilitás felel meg. Ha a van der Waals elmélet alapján kiszámítjuk a kompresszibilitást, a Curie-Weiss törvénnyel analóg kifejezést kapunk.

Látjuk tehát, hogy a Weiss-féle átlagtérelmélet, a van der Waals elmélet, ill. a Landau-elmélet nagyon hasonló eredményekhez vezet. Szokás ezeket az elméleteket (és a további hasonlókat) egységesen átlagtérelméleteknek nevezni, mert valóban közös vonásuk, hogy elhanyagolják a fluktuációkat. Ez explicit a Weiss-elméletben. A van der Waals-elméletbe ott jön be, hogy csak az átlagos a, b paraméterekkel vettük figyelembe a párpotenciál hatását. A Landau-elméletben nem is jelöltük, hogy valójában amikor a rendparaméter egyensúlyi értékét határozzuk meg, akkor várható értéket számítunk és pl. a mágnesezettség számításánál impliciten feltettük, hogy $\langle \theta \rangle^2 = \langle \theta^2 \rangle$. Ugyanakkor valamennyi átlagtérelméletben egységesen a kritikus pontban divergált a fluktuációkra jellemző szuszeptibilitás! Láttuk, hogy

$$\frac{\chi}{N} = \frac{\beta}{N} \int C_{\theta\theta}(r) d^3r = \beta \langle (\Delta\theta)^2 \rangle. \quad (6.43)$$

Ha tehát ez a mennyiség a kritikus pontban végtelenné válik, akkor az integrálnak divergálnia kell. A korrelációs függvényről feltehető, hogy nagy távolságban lecseng, hiszen ilyenkor függetlenné válnak a fluktuációk egymástól. A legegyszerűbb feltenni, hogy a korreláltság egy véges, hőmérséklettől (és a külső tértől) függő, ξ hosszúsággal jellemezhető tartományra jellemző, vagyis

$$C_{\theta\theta} \propto e^{-r/\xi(T)}, \quad (6.44)$$

ahol ξ az ú.n. korrelációs hossz. Az integrál ξ minden véges értékére konvergens, vagyis ahhoz, hogy a kritikus pontban divergáljon, $h = 0$ -ra fenn kell állni, hogy

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \xi(T) = \infty \quad (6.45)$$

Vagyis egyre nagyobb kiterjedés tartományok fluktuációi lesznek korreláltak. (Ahhoz, hogy a korrelációk még a kritikus pontban is lecsengjenek a fenti exponenciális alakot

	átlagtér	Ising $d = 2$	Ising $d = 3$	folyadék gáz	anizotróp mágnes	izotróp mágnes	Heisenberg $d = 3$
β	1/2	1/8	0.33	0.34	0.33	0.37	0.37
γ	1	7/4	1.24	1.27	1.27	1.4	1.4

6.1. táblázat. Kritikus exponens néhány fontosabb átalakulásra.

meg kell egy hatványfüggvénnyel szorozni.) A fázisátalakulások modern elmélete éppen ezt a divergáló karakterisztikus hosszúságot állítja a középpontba, aminek a segítségével szemléletes kép alakítható ki a kritikus pontbeli rendszer önhasonlóságáról. Az erre a képre épített elmélet segítségével meg lehetett a magyarázni következőket.

Az átlagtérelméletek a termodinamikai mennyiségek viselkedésére hatványfüggvényeket adnak. Ez összhangban van az elméleti modellek egzakt és numerikus megoldásaival, valamint a kísérleti eredményekkel, azonban az exponensek számszerű értékei eltérnek az átlagtérelmélet jóslataitól. Az átlagtér elméletek szuperuniverzalitást jósolnak: megfelel „szótár” bevezetése után minden fázisátalakulás ugyanúgy leírható, sőt ez dimenziótól függetlenül érvényes. Láttuk, hogy a dimenzió szerepe nagyon fontos, akár a fázisátalakulás létét befolyásolhatja. A valóságban van univerzalitás, egymástól nagyon eltérő átalakulások (pl. erősen anizotróp mágnesek és a folyadék-gáz átalakulás) megfelelő exponensei megegyeznek. Azonban nincsen szuperuniverzalitás, hanem univerzalitási osztályok vannak, amelyekben belül ez az egyezés igaz, de különböző univerzalitási osztályokhoz tartozó exponens-csoportok eltérnek. A modern elmélet a tapasztalatokkal összhangban

- feltárta, hogy az univerzalitási osztályok, amelyek exponensek egy csoportjával jellemezhetők a dimenziótól és a rendparaméter szimmetriájától függenek;
- eljárást adott az exponensek kiszámítására.

Vezessük be a

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (6.46)$$

jelölést. Néhány exponens szokásos definíciója a következő $h = 0$ esetén:

$$\begin{aligned} \theta &\sim (-\tau)^\beta \\ \chi &\sim |\tau|^{-\gamma} \\ \xi &\sim |\tau|^{-\nu} \end{aligned} \quad (6.47)$$

A 6.1 táblázat néhány exponens értékét foglalja össze.

II. rész

Kvantumsokaságok

7. fejezet

Kvantummechanikai állapotok, kvantumsokaságok

A következőkben megvizsgáljuk, hogy milyen következményei vannak a kvantummechanikának a statisztikus fizikára nézve. Egyensúlyi rendszerekkel foglalkozunk. A fő feladatok a következők:

1. Meg kell határozni a statisztikus fizika klasszikus bevezetésénél definiált fogalmak megfelelőit.
2. Le kell vonni a kvantummechanikai szimmetriák következményeit (a részecskék megkülönböztethetlensége, a hullámfüggvény ebből eredő szimmetriatulajdonságai).

7.1. Kvantumsokaságok

A kvantummechanikában fel kell adnunk a mikroállapotoknak a fázistér bizonyos pontjaival való azonosítását. Nem használható a trajektória fogalma, az impulzus és a koordináta között határozatlansági reláció áll fenn.

A mikroállapotokat kézenfekvő a kvantummechanikai állapotokkal azonosítani. A kvantummechanikában is sokaságokkal dolgozunk: feltesszük, hogy azonos makroállapotú rendszerek sokaságát vizsgáljuk, úgy hogy a sokaság elemei különböző mikroállapotokban lehetnek. Az egy adott mikroállapothoz tartozó elemek számának relatív súlya megegyezik azzal a ρ_i valószínűséggel, hogy az adott makrojellemzőkkel leírható rendszer az i kvantumszámmal jellemezhető állapotban van.

Tekintsük először a zárt rendszer esetét (*mikrokanonikus sokaság*). Egy zárt rendszer lehet pl. energia-sajátállapotban, és abban is marad, ha kölcsönhatást nem kapcsolunk be. Valójában azonban itt is csak annyit tudunk megkövetelni, hogy a rendszer energiája egy $(E, E + \delta E)$ intervallumban van. A korábbi érvek (teljes lezárásról nem lehet

gondoskodni, mérési pontatlanság) mellett az energia és a megfigyelési idő közötti határozatlansági reláció is ezt támasztja alá.

Láttuk a Liouville-tétel kapcsán, hogy klasszikusan a zárt rendszerbeli eloszlás csak az energiától függ. Be lehet látni, hogy ez kvantummechanikailag is így van, és ennek megfelelően ki lehet terjeszteni az egyenlő valószínűségek elvét:

$$\rho_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} & \text{ha } E \leq E_i \leq E + \delta E, \\ 0 & \text{különben.} \end{cases} \quad (7.1)$$

Az entrópia, a hőmérséklet alakja azonos a korábbival.

Ha a rendszer hőtartállyal áll kapcsolatban, akkor a korábban bemutatott gondolatmenethez teljesen hasonló módon kapjuk a *kanonikus eloszlást*:

$$\rho_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}. \quad (7.2)$$

Áttérve az energia szerinti összegzésre:

$$P(E)dE = \frac{\omega(E)e^{-E/k_B T}dE}{Z} = \frac{\omega(E)e^{-E/k_B T}dE}{\int_0^\infty \omega(E)e^{-E/k_B T}dE} \quad (7.3)$$

ahol Z az állapotösszeg, amelyre természetesen érvényes az

$$F = -k_B T \ln Z \quad (7.4)$$

összefüggés.

A nagykanonikus eloszlásra

$$\rho_{N,i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_{N,i} - \mu N)} \quad (7.5)$$

adódik, ahol

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N \quad (7.6)$$

a nagykanonikus állapotösszeg (μ a kémiai potenciál). Változatlanul $\Phi = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z}$. A kvantummechanikai (T, p, N) sokaság meghatározása házi feladat. A fluktuációkra vonatkozó általános összefüggések változatlanul érvényesek, amint ez a képletek alapján könnyen belátható.

7.2. A termodinamika harmadik főtétele

A harmadik főtétel kísérleti tény, azonban ellentmond a klasszikus statisztikus fizikának: elegendő az ekvipartíció tételére gondolni. Térjünk azonban vissza az alapokhoz, és vegyük figyelembe a kvantummechanikát! A Boltzmann-összefüggés szerint:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E). \quad (7.7)$$

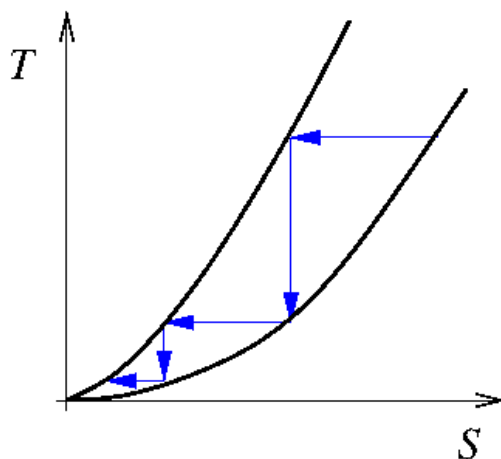
Elegendően alacsony hőmérsékleten a betöltés egyre inkább az alapállapot felé tolódik el. Végül $T = 0$ -n a rendszer alapállapotba kerül. Ennek alapján a harmadik főtétel

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (7.8)$$

azt fejezi ki, hogy a (makro) rendszerek alapállapota nem degenerált. A harmadik főtétel fenti megfogalmazása azonban csak tiszta, homogén anyagokra érvényes, ellenkező esetben egy véges keveredési entrópia-járulék adódik. Valójában nem kell a tiszta rendszertől sem megkövetelni, hogy egyetlen alapállapota legyen; a megfelelő összefüggés:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = 0 \quad (7.9)$$

vagyis a rendszer alapállapota nem lehet makroszkopikusan degenerált. Ez a tapasztalatok szerint a kvantummechanikai makroszkopikus rendszerekre igaz.



7.1. ábra. Az adiabatikus lemágnesezés sematikus ábrája.

A már idézett

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T'} dT' \quad (7.10)$$

összefüggésből következően a hőkapacitás a $T \rightarrow 0$ limesben eltűnik.

A harmadik főtétele szokás úgy is megfogalmazni, hogy az abszolút zérus hőmérséklet nem érhető el véges számú lépésben. Ezt az ún. adiabatikus lemágnesezés (7.1 ábra) példáján fogjuk bemutatni.

Az $x = (y, z)$, $y = (z, x)$ és $z = (x, y)$ függvények megváltozásai között fennáll a következő összefüggés:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1, \quad (7.11)$$

amiből

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_S = -1, \quad (7.12)$$

ahol a bal oldal első tényezője a stabilitás miatt pozitív. Tehát a $\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S$ és a $\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T$ előjelei ellentétesek.

Az adiabatikus lemágnesezés segítségével hűthető a rendszer.

8. fejezet

Kvantumstatisztikák, ideális kvantumgázok

Eddig csupán azzal foglalkoztunk, a kvantummechanikai állapotok alapvetően különböznek a klasszikus fizikaiaktól. A kvantummechanikai szimmetriáknak azonban további, mélyreható következményei vannak. Láttuk már, hogy a Gibbs-paradoxon feloldásához hivatkoznunk kellett a részecskék megkülönböztethetlenségére. Ez a tulajdonság a hullámfüggvény szimmetriáját is meghatározza két részecske felcserélésével szemben:

$$P_{1,2}|\psi(x_1, x_2)\rangle = |\psi(x_2, x_1)\rangle = \pm|\psi(x_1, x_2)\rangle. \quad (8.1)$$

Ha a P felcserélési operátor sajátértéke $+1$, akkor bozonokról (ezek az egész spinű részecskék), ha -1 , akkor fermionokról beszélünk (ezek a félegész spinű részecskék). Az utóbbiaknál érvényes a Pauli-elv: vagyis két részecske nem lehet azonos kvantummechanikai állapotban. Ha *ideális kvantumgázunk* van, amikor a részecskék függetlennek tekinthetők, akkor az N részecske hullámfüggvényt az egyrészecske hullámfüggvények szorzatainak lineárkombinációjából kell kikeverni, úgy, hogy a fenti szimmetria teljesüljön.

$$\hat{H}^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{(1)}, \quad (8.2)$$

például

$$\hat{H}_i^{(1)} = \frac{\hat{p}_i^2}{2m}. \quad (8.3)$$

Legyen:

$$\hat{H}^{(N)}|\varphi_m(\underline{x}, \sigma)\rangle = \varepsilon_m|\varphi_m(\underline{x}, \sigma)\rangle. \quad (8.4)$$

Ekkor

$$|\psi_m(\underline{x}_1, \sigma, \underline{x}_2, \sigma, \dots, \underline{x}_N, \sigma)\rangle = \text{Slater}|\varphi_{m_1}(\underline{x}_1, \sigma)\varphi_{m_2}(\underline{x}_2, \sigma) \dots \varphi_{m_N}(\underline{x}_N, \sigma)\rangle \quad (8.5)$$

fermionokra, illetve egy hasonló, szimmetrizált kombináció bozonokra. A Slater-determináns használata biztosítja a Pauli elv teljesülését. Az összeg minden tagjára:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(N)}|\varphi_{m_1}(\underline{x}_1, \sigma)\varphi_{m_2}(\underline{x}_2, \sigma) \dots \varphi_{m_N}(\underline{x}_N, \sigma)\rangle = \\ = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i}|\varphi_{m_1}(\underline{x}_1, \sigma)\varphi_{m_2}(\underline{x}_2, \sigma) \dots \varphi_{m_N}(\underline{x}_N, \sigma)\rangle, \end{aligned} \quad (8.6)$$

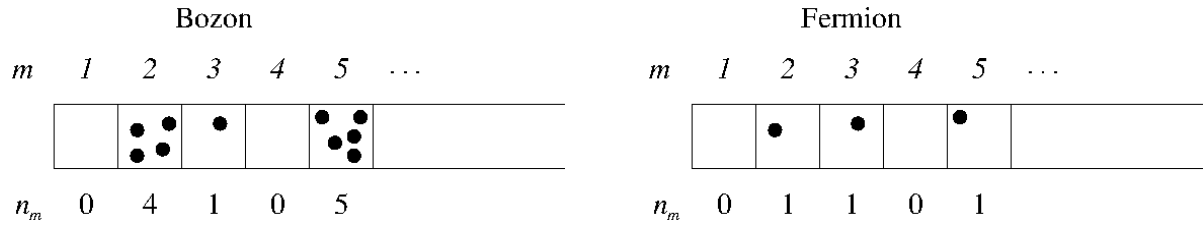
tehát

$$\hat{H}^{(N)}|\psi_m(\underline{x}_1, \sigma, \underline{x}_2, \sigma, \dots, \underline{x}_N, \sigma)\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i} \right) |\psi_m(\underline{x}_1, \sigma, \underline{x}_2, \sigma, \dots, \underline{x}_N, \sigma)\rangle. \quad (8.7)$$

Tehát a hullámfüggvény részletei a mikroállapot meghatározása szempontjából lényegtelenek, csak az számít, hogy hány részecske van egy egyrészecske-állapotban. Ezt a betöltési számot n_m -mel jelöljük és nyilván (lásd még 8.1 ábra):

$$n_m = \begin{cases} 0, 1 & \text{fermionok,} \\ 0, 1, 2, 3, \dots & \text{bozonok} \end{cases} \quad (8.8)$$

esetében.



8.1. ábra. A betöltési szám sematikus ábrázolása fermion és bozon esetén.

A betöltési számokkal a rendszer jellemzőit ki lehet fejezni:

$$N = \sum_m n_m, \quad (8.9)$$

$$E = \sum_m n_m \varepsilon_m. \quad (8.10)$$

Kérdés, hogy mi a betöltési számok várható értéke adott hőmérsékleten. Az egyszerűség kedvéért a nagykanonikus sokaságból indulunk ki.

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\substack{\{n_m\} \\ \sum_m n_m = N}} e^{-\beta \sum_m n_m \varepsilon_m} = \\ &= \sum_{\{n_m\}} e^{-\beta \sum_m n_m (\varepsilon_m - \mu)} = \sum_{\{n_m\}} \prod_m e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)} \end{aligned} \quad (8.11)$$

Az utolsó kifejezést írjuk ki részletesen!

$$\begin{aligned} \sum_{\{n_m\}} \prod_m e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)} &= e^{-\beta n_0 (\varepsilon_0 - \mu)} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)} \dots + \\ &+ e^{-\beta n'_0 (\varepsilon_0 - \mu)} e^{-\beta n'_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n'_m (\varepsilon_m - \mu)} \dots + e^{-\beta n''_0 (\varepsilon_0 - \mu)} \dots \end{aligned} \quad (8.12)$$

Rendezzük át ezt az összeget! (Természetesen fermionoknál csak 0, vagy 1 lehet a betöltés,

$$\begin{aligned} &(1 + e^{-\beta 1 (\varepsilon_0 - \mu)} + e^{-\beta 2 (\varepsilon_0 - \mu)} + \dots) \cdot \\ &\cdot (1 + e^{-\beta 1 (\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta 2 (\varepsilon_1 - \mu)} + \dots) \dots = \prod_{m=0}^{\infty} \sum_n^{n_{\max}} e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} \end{aligned} \quad (8.13)$$

Valóban, ha kifejtjük a fenti szorzatot, a megelőző lépésben szereplő összeg valamennyi tagját megkapjuk. Bevezethetők az adott m kvantumszámhoz tartozó \mathcal{Z}_m állapotösszegek.

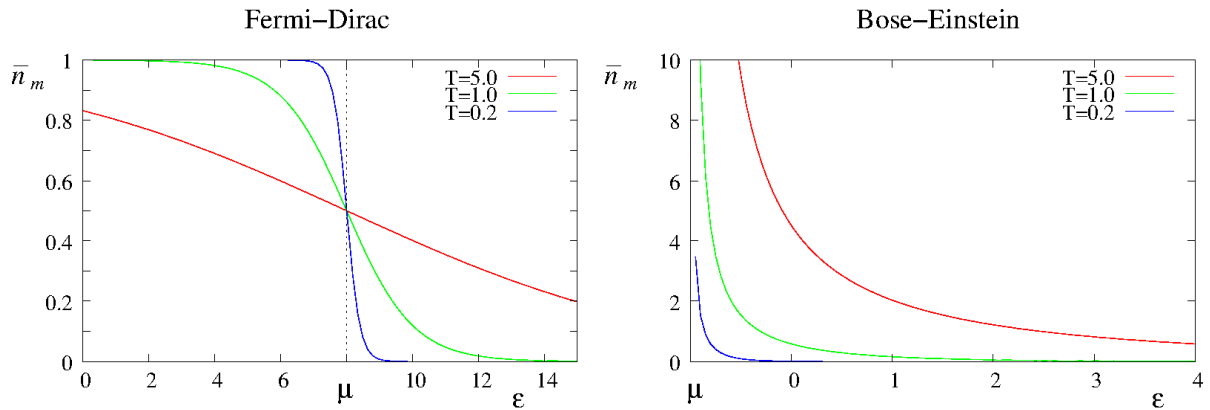
$$\mathcal{Z}_m = \begin{cases} \sum_{n=0}^1 e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_m - \mu)} & \text{fermionokra,} \\ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} = (1 + e^{-\beta (\varepsilon_m - \mu)})^{-1} & \text{bozonokra.} \end{cases} \quad (8.14)$$

Az utolsó lépésben egy geometriai sort kellett felösszegezni, aminek konvergenciafeltétele megköveteli, hogy $\mu < 0$ legyen, hiszen a sornak $\varepsilon_0 = 0$ esetben is konvergálnia kell. Ez e követelmény csak akkor érvényes, ha a részecskeszám várható értékét állandónak kell vennünk. A teljes állapotösszeget a különböző állapotok állapotösszegeinek szorzata adja:

$$\mathcal{Z} = \prod_{m=0}^{\infty} \mathcal{Z}_m. \quad (8.15)$$

Az adott egyrészecske kvantumállapot betöltési számának várható értékét a rész-állapotösszegek ismeretében ki lehet számítani:

$$\bar{n}_m = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta \mu} \right), \quad (8.16)$$



8.2. ábra. A különböző betöltési számok összehasonlítása különböző hőmérsékleten.

ahonnan

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_m - \mu)} \pm 1}, \quad (8.17)$$

ahol most és a továbbiakban a felső műveleti jel a fermionokra, az alsó pedig a bozonokra értendő. Ez mennyiség tehát az adott egyrészecske kvantumállapotban tartózkodó részecskék átlagos számát adja meg. Szokás pongyola módon ezt eloszlásnak nevezni; a fermionokra a Fermi-Dirac, a bozonokra a Bose-Einstein eloszlás vonatkozik. A betöltési számok eloszlását a 8.2 ábra szemlélteti.

Az átlagokra is érvényesek a korábban bemutatott egyenletek:

$$\bar{N} = \sum_m \bar{n}_m \quad (8.18)$$

$$\bar{E} = \sum_m \bar{n}_m \varepsilon_m \quad (8.19)$$

$$(8.20)$$

Ezeket az egyenleteket úgy lehet értelmezni, hogy a rendszerben lévő részecskék számának várható értéke, ill. a rendszer átlagenergiája meghatározzák az eloszlásokban paraméterként szereplő hőmérséklet és kémiai potenciál értékét.

8.1. Összegzés és integrálás

Gyakran előfordul, hogy valamennyi egyrészecske kvantumállapotra összegezni kell. Ezt úgy jelöltük, hogy \sum_m , de az m kvantumszám itt valamennyi kvantumszámot együttesen jelöli, az állapot egyértelmű indexe. Pl. ha dobozba zárt részecskéket tekintünk, akkor az

m_x, m_y, m_z kvantumszámok mellett a σ spinkvantumszámot is beleértjük. Az ε_m energia gyakran független spinkvantumszámtól, ilyenkor a spin csak egy $g = (2s + 1)$ -szeres degenerációt jelent, ahol $\hbar s$ a spin z -komponensének maximális értéke.

Válasszunk periodikus határfeltételt!

$$p_x = \hbar k_x = \frac{\hbar}{L} m_x, \quad (8.21)$$

vagyis

$$m_x = \frac{L p_x}{\hbar}. \quad (8.22)$$

Innen

$$\Delta m_x = 1 = \frac{L}{\hbar} \Delta p_x. \quad (8.23)$$

Ha a térfogattal tartunk végtelenhez, az összegből integrál lesz:

$$\sum_m = g \frac{V}{h^3} \sum \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \rightarrow g \frac{V}{h^3} \int d^3 p. \quad (8.24)$$

Ha az integrandus csak az energiától függ, akkor a szögek szerinti integrálást el lehet végezni:

$$g \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.25)$$

ahol az egyrészecske állapotsűrűség

$$\rho(\varepsilon) = g \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 \frac{dp}{d\varepsilon}. \quad (8.26)$$

Feltéve, hogy

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}, \quad (8.27)$$

vagyis

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad (8.28)$$

kapjuk, hogy

$$\rho(\varepsilon) = g 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (8.29)$$

Az átlagos részecskeszámra, illetve energiára ez a következő formulákhoz vezet:

$$\bar{N} = g \frac{V}{h^3} \int \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} d^3 p = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1}, \quad (8.30)$$

$$\bar{E} = g \frac{V}{h^3} \int \frac{\varepsilon(p)}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} d^3 p = \int_0^\infty \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1}. \quad (8.31)$$

8.2. Állapotegyenlet

Számítsuk ki az ideális kvantumgázok nagykanonikus potenciálját:

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_m \ln \mathcal{Z}_m = \mp k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}). \quad (8.32)$$

Mivel $\Phi = pV$,

$$pV = \pm k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}). \quad (8.33)$$

Ez az összeg átalakítható integrállá:

$$pV = \pm k_B T g \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)}) dp. \quad (8.34)$$

Integráljunk parciálisan! Legyen

$$v = \frac{4}{3}\pi p^2 \quad (8.35)$$

$$u' = \frac{\pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)}} (-\beta) \frac{d\varepsilon}{dp} = \mp \frac{1}{k_B T} \bar{n}(\varepsilon) \frac{2\varepsilon}{p}. \quad (8.36)$$

A kiintegrált rész nem ad járulékot, mert $p^3 \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)})$ a két határon (0 és ∞) eltűnik.

$$pV = \pm \left[\pm k_B T g \frac{V}{h^3} \frac{1}{k_B T} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^3 \frac{2\varepsilon}{p} \bar{n}(\varepsilon) dp \right] = g \frac{V}{h^3} \frac{2}{3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \varepsilon \bar{n}(\varepsilon) dp = \frac{2}{3} \bar{E}, \quad (8.37)$$

tehát a klasszikus ideális gáznak megfelelő eredményt kaptuk! Vigyázat, az ekvipartíció-
ónak megfelelő összefüggés azonban nem érvényes:

$$\bar{E} \neq \frac{3}{2} \bar{N} k_B T. \quad (8.38)$$

A levezetésnél felhasználtuk, az energia és az impulzus közötti összefüggést, az ún. disz-
perziót. Könnyen be lehet látni, hogy $\varepsilon(p) \sim p^\gamma$ esetén a fenti formula módosul:

$$pV = \frac{\gamma}{3} \bar{E}. \quad (8.39)$$

8.3. Klasszikus határeset

Kis betöltési számok $\bar{n}_m \ll 1$ esetén mindkét kvantum-eloszlás átmegy a klasszikus, Maxwell–Boltzmann-eloszlásba:

$$\bar{n}_m \approx e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}. \quad (8.40)$$

Ennek feltétele, hogy vagy $\beta\varepsilon_m \ll 1$, vagy $e^{\beta\mu} \ll 1$. Az előbbi esetben csak egy kvantum-állapotot, illetve nívót lehet klasszikusan kezelni, míg az utóbbinál az egész rendszert. Foglalkozzunk ezzel az esettel. Először írjuk át a nagykanonikus potenciálra vonatkozó kifejezést:

$$\Phi = \mp k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}) = \pm k_B T \sum_m \ln \frac{1}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}}. \quad (8.41)$$

Klasszikus határesetben:

$$\Phi \approx -k_B T \sum_m \bar{n}_m \approx -k_B T e^{-\beta\mu} \sum_m e^{-\beta\varepsilon_m} = -k_B T e^{\beta\mu} Z_1, \quad (8.42)$$

ahol megjelent az egyrészecske kanonikus állapotösszeg. Integrállá alakítva ez kiszámítható:

$$Z_1 = g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}, \quad (8.43)$$

ami megfelel a korábban a klasszikus ideális gázra kapott kifejezésnek. Nem meglepő módon az állapotegyenletre az

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \quad (8.44)$$

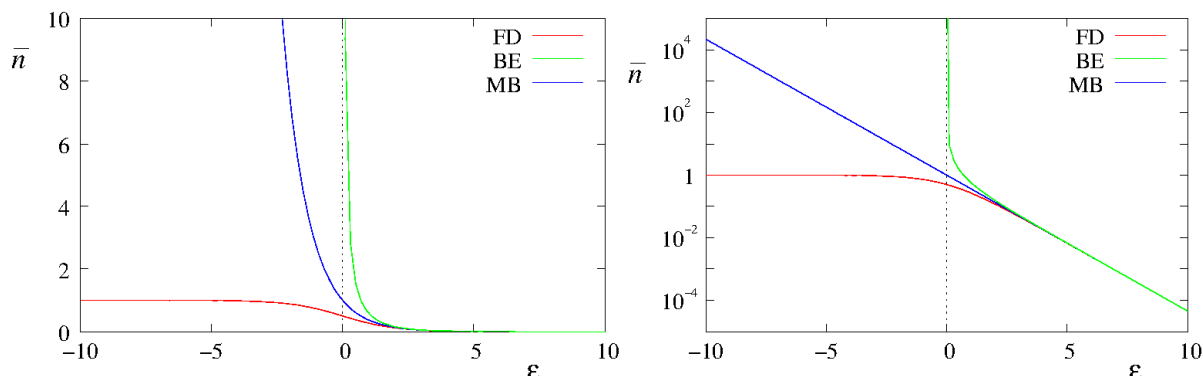
alapján $-\Phi = pV = k_B T \bar{N}$ adódik. A szabadenergia:

$$\begin{aligned} F &= \Psi + \mu \bar{N} = \bar{N}(-k_B T + \mu) = \bar{N} k_B T (\beta\mu - 1) = \\ &= \bar{N} k_B T \left(\ln \frac{\bar{N}}{Z_1} - 1 \right) \approx -k_B T \ln \frac{Z_1^{\bar{N}}}{\bar{N}!} = -k_B T \ln Z, \end{aligned} \quad (8.45)$$

vagyis a részecskék megkülönböztethetlenségére jellemző $N!$ kijött „magától”.

Mi a fizikai feltétele a klasszikus átmenetre való áttérésnek?

$$e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{Z_1} = \frac{\bar{N}}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (8.46)$$



8.3. ábra. A különböző eloszlások összehasonlítása sima és logaritmusos skálán. FD: Fermi-Dirac, BE: Bose-Einstein, MB: Maxwell-Boltzmann.

Vezessük be a következő karakterisztikus hosszúságokat:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{termikus de Broglie-hullámhossz,} \quad (8.47)$$

$$R = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad \text{a részecskék közti átlagos távolság.} \quad (8.48)$$

A klasszikus leírás jó, ha

$$e^{\beta\mu} \sim \left(\frac{\lambda_T}{R}\right)^3 \ll 1, \quad (8.49)$$

vagyis, ha $\lambda_T \ll R$. A termikus de Broglie hullámhossz a részecskék kinetikus energiájának megfelelő hullámhossz. Ha ez sokkal kisebb a részecskék átlagos távolságánál, akkor a részecskék nem érzékelik egymást hullámfüggvényeit, és a klasszikus leírás helyes.

Nyilvánvaló, hogy a fermionok és a bozonok közötti, kvantummechanikai eredetű különbségnek a klasszikus határesetben el kell tűnnie. A 8.3 ábra mutatja, hogy a betöltési számok szempontjából ez hogyan valósul meg.

8.4. Kvantum korrekciók

Láttuk, hogy a klasszikus határeset megfelel az $e^{\beta\mu} \rightarrow 0$ limesznek. Ebből adódóan a klasszikushoz képest fellépő kvantum korrekciókat ennek a mennyiségnek, mint kis paraméternek a sorfejtéseként lehet előállítani. A továbbiakban elsőrendű korrekciókat vizsgálunk.

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \approx e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} (1 \mp e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu}), \quad (8.50)$$

amiből

$$\bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \mp e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu}) d\varepsilon. \quad (8.51)$$

Felhasználva a gamma-függvény definícióját és értékét,

$$\int_0^\infty \varepsilon^{x-1} e^{-\alpha\beta\varepsilon} d\varepsilon = (\alpha\beta)^{-3/2} \Gamma(x) \quad (8.52)$$

és $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ a

$$\bar{N} \approx gV \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) \quad (8.53)$$

kifejezést kapjuk, ami összefüggést ad a kémiai potenciálra. Láttuk, hogy klasszikus határesetben

$$e^{\beta\mu_{kl}} = \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{T} \right)^3, \quad (8.54)$$

$$\bar{N} \approx gV \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu_{kl}}, \quad (8.55)$$

amiből

$$e^{\beta\mu_{kl}} \approx e^{\beta\mu} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) \quad (8.56)$$

$$e^{\beta\mu} \approx e^{\beta\mu_{kl}} (1 \pm 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) = e^{\beta\mu_{kl}} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu_{kl}}) \quad (8.57)$$

ahol mindig csak első rendig tartottuk meg a korrekciókat. Innen

$$\beta\mu \approx \beta\mu_{kl} \pm \frac{1}{g} 2^{-3/2} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3. \quad (8.58)$$

Számítsuk ki az a rendszer energiáját!

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \pm e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu}) d\varepsilon = \\ &= 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (k_B T)^{5/2} e^{\beta\mu} (1 \pm 2^{-5/2} e^{\beta\mu}), \end{aligned} \quad (8.59)$$

ahol ismét felhasználtuk a gamma-függvény $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ értékét. Az egy részecskére jutó energia:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{\bar{N}} &\approx \frac{3}{2} k_B T \frac{1 \pm 2^{-5/2} e^{\beta\mu}}{1 \pm 2^{-3/2} e^{\beta\mu}} \approx \frac{3}{2} k_B T [1 \pm (2^{-5/2} - 2^{-3/2}) e^{\beta\mu}] \approx \\ &\approx \frac{3}{2} k_B T \left[1 \pm 2^{-5/2} \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \right], \end{aligned} \quad (8.60)$$

ahol ismét kihasználtuk, hogy a kémiai potenciál klasszikus határesetének felhasználása magasabb rendű hibát okoz. A teljes energiára:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \left[1 \pm 2^{-5/2} \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \right] = \frac{3}{2} pV \quad (8.61)$$

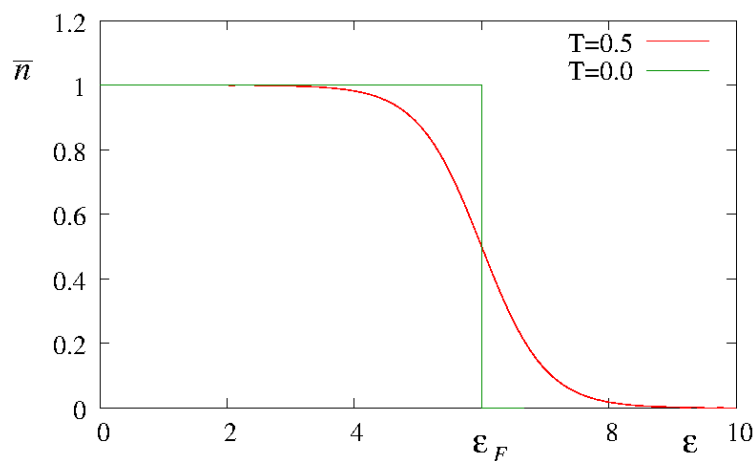
adódik. Látszik, hogy azonos részecskeszámú és hőmérsékletű rendszereket összehasonlítva

$$p_{BE} < p_{MB} < p_{FD}, \quad (8.62)$$

vagyis a bozonoknak kisebb, a fermionoknak pedig nagyobb a nyomása a megfelelő klasszikus rendszerénél. A részecskék között nem feltételeztünk kölcsönhatást, mégis, a kvantummechanikai szimmetriatulajdonságok egy effektív kölcsönhatáshoz vezetnek, ami a bozonok esetében vonzó, a fermionoknál pedig taszító. Az utóbbi a Pauli-elv miatt szemléletes, az előbbi pedig azt jelenti, hogy a bozonoknál nemcsak megengedett, hogy a részecskék azonos kvantumállapotban legyenek, hanem kifejezetten „szeretnek” azonos állapotban lenni. Ez az alapja a lézereknél fontos indukált emisszióknak.

9. fejezet

Ideális Fermi-gáz



9.1. ábra. A betöltési szám eloszlása fermionok esetében zérus és magasabb hőmérsékleten. A Fermi-energia definíciója.

Az átlagos betöltési szám fermionok esetében

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_m - \mu)} + 1}, \quad \text{illetve} \quad \bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}, \quad (9.1)$$

ahol $\bar{n}(\epsilon)$ a Fermi-függvény, amihez mellékfeltételként

$$\bar{N} = \sum_m \bar{n}_m, \quad \bar{E} = \sum_m \bar{n}_m \epsilon_m \quad (9.2)$$

adódik. Ha energia szerint írjuk fel a betöltést, figyelembe kell venni a g -szeres degenerációt.

Először vizsgáljuk meg a $T = 0$ hőmérsékleti viselkedést! Ilyenkor a Fermi-függvény egy lépcsősfüggvény lesz (ld. a 9.1 ábrát).

A Fermi-energia alatt ($\varepsilon < \varepsilon_F$) az állapotok betöltöttek, afölött ($\varepsilon > \varepsilon_F$) azonban üresek. Néhány szokásos elnevezés:

Fermi-energia	ε_F
Fermi-impulzus	$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$
Fermi-hullámszám	$k_F = p_F/\hbar$
Fermi-hőmérséklet	$T_F = \varepsilon_F/k_B$
Fermi-hullámhossz	$\lambda_F = h/p_F$

A részecskék számára érvényes, hogy

$$N = \sum_{|p| < p_F} 1 = g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3, \quad (9.3)$$

vagyis

$$p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{1/3}, \quad (9.4)$$

ahonnan

$$\lambda_F = \left(\frac{4\pi g V}{3 N} \right)^{1/3} \sim R, \quad (9.5)$$

vagyis a Fermi-hullámhossz a részecskék átlagos távolságának nagyságrendjébe esik. A Fermi-energia kifejezése a sűrűséggel:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{2/3}, \quad (9.6)$$

vagyis a Fermi-energia a sűrűséggel erősen növekszik. A rendszer teljes energiája

$$\begin{aligned} E &= g \frac{V}{h^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 \frac{p^2}{2m} dp = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}, \\ N &= g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \end{aligned} \quad (9.7)$$

ahonnan

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (9.8)$$

Minden ideális gázra $pV = \frac{2}{3}E$, ahonnan

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F. \quad (9.9)$$

Látszik, hogy zérus hőmérsékleten is van nyomása a gáznak, ami a Pauli-elv következménye. Ebből a képletből számítható a $T = 0$ -n is végesnek adódó kompresszibilitás:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{p}. \quad (9.10)$$

A zérus hőmérsékleti formulák $T > 0$ -ra is érvényesek, amíg „elfajult Fermi-gázzal” van dolgunk, vagyis $\lambda_T \ll R$. Mivel $\lambda_F \sim R$, a feltétel:

$$\lambda_F = \left(\frac{4\pi g V}{3 N} \right)^{1/3} \ll \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}}, \quad (9.11)$$

ami ekvivalens a $T \ll T_F$ feltétellel. Behelyettesítve a megfelelő állandókat és a sűrűséget, megállapítható, hogy a vezetőkben az elektronok Fermi-hőmérséklete a 10^5 K nagyságrendjébe esik, vagyis szobahőmérsékleten egy a vezetési elektronoknak megfelelő sűrűségű ideális Fermi-gáz még erősen elfajultnak tekinthető. Azt természetesen külön meg kell vizsgálni, hogy milyen körülmények között és milyen mértékben lehet jogos az ideális gáz közelítés.

Az alacsony hőmérsékleti hőmérsékletfüggés tanulmányozásához el kell mozdulnunk a $T = 0$ közelítéstől. A Fermi-függvény $T = 0$ -n lépcsőfüggvény, $T > 0$ -n ($T \ll T_F$) elkent lépcsőfüggvény. A deriváltja $T = 0$ -n $-\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$, míg $T > 0$ -n $-\delta(\varepsilon - \mu)$ kiszélesedett változatának fogható fel.

Becsüljük meg a következő integrált:

$$\begin{aligned} I(y) &= \int_0^\infty \frac{\varepsilon^y}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{y+1} \left[\varepsilon^{y+1} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right]_0^\infty - \frac{1}{y+1} \int_0^\infty \varepsilon^{y+1} (-\beta) \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (9.12)$$

ahol megjelent a Fermi-függvény deriváltja. Az első tag a határokon eltűnik. Bevezetve az $x = \beta\varepsilon$ helyettesítést, nyerjük a következő alakot:

$$I(y) = \frac{1}{\beta^{y+1}} \frac{1}{y+1} \int_0^\infty x^{y+1} \frac{e^{x-\beta\mu}}{(e^{x-\beta\mu} + 1)^2} dx. \quad (9.13)$$

Az integrandus egy $\beta\mu$ körüli kiszélesedett delta-függvény, ami egyrészt gyorsan lecseng, vagyis a határ kiterjeszthető $-\infty$ -ig, másrészt az így már szimmetrikus integrandust $\beta\mu$ körül sorba fejtvé csak a páros tagok adnak járulékot:

$$I(y) = \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n}(y) \frac{1}{(\mu\beta)^{2n}} \approx \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \left[1 + A_2(y) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (9.14)$$

ahol számunkra most csak az a fontos, hogy $A_0 = 1$ és $A_2 > 0$. A részecskeszámot ki tudjuk fejezni egyrészt a nulla hőmérsékleti összefüggéssel:

$$N = g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{2/3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} = C \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (9.15)$$

másrészt T hőmérsékleten

$$N = CI(y = 1/2) = C\mu^{3/2} \frac{2}{3} \left[1 + A_2(y = 1/2) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (9.16)$$

Összehasonlítva a két formulát, és sorbafejtve ($k_B \ll \mu$) megkapjuk a kémiai potenciál vezető rendű korrekcióját:

$$\mu^{3/2} = \varepsilon_F^{3/2} \left[1 - A_2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \approx \varepsilon_F^{3/2} \left[1 - A_2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (9.17)$$

ahol az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy a kémiai potenciál helyére a Fermi-energiát írva csak magasabb rendben követünk el hibát. Két fontos tanulság van: Először, hogy a vezető rendű korrekció negatív. Ez nem meglepő, hiszen a nagy pozitív, zérus hőmérsékletű értékről nagyon magas hőmérsékleten végül ugyanoda kell konvergálni (klasszikus limes), mint a Bose-rendszereknek, amelyeknél a kémiai potenciál negatív. Másodszor: a vezető korrekció másodrendű T -ben.

A rendszer teljes energiája:

$$E = CI(y = 3/2) = C \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + A_2(y = 3/2) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (9.18)$$

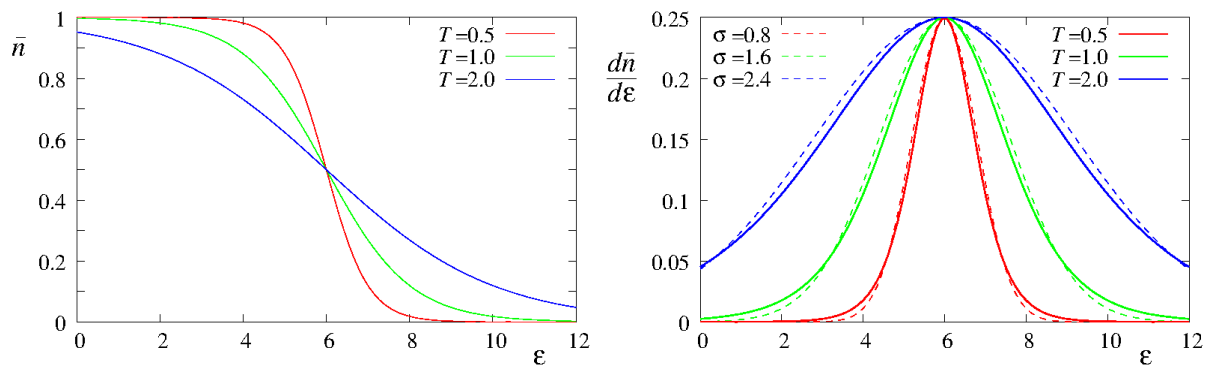
ahonnan az egy részecskére eső energia:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \left[1 + \text{const} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 + \text{const} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (9.19)$$

Innen a Fermi-rendszer hőkapacitásának hőmérsékletfüggésére lineáris összefüggés adódik:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \text{const}' \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (9.20)$$

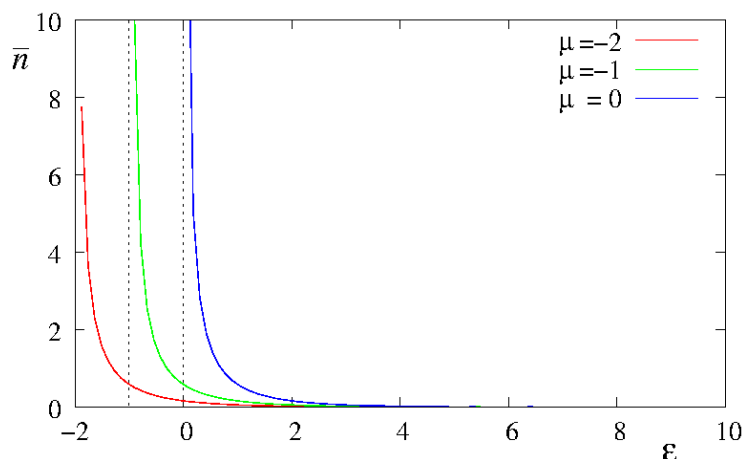
Látszik tehát, hogy teljesül a termodinamika 3. főtétele. Ha ezt a formulát összevetjük az klasszikusan érvényes ekvipartícióból nyerhető $C_V = (3/2) N k_B$ összefüggéssel, akkor értelmezhető a fenti képlet úgy, hogy a szabadsági fokok száma csökken a hőmérséklettel (a szabadsági fokok „kifagynak”). Csupán a Fermi-energia környékén, egy $k_B T$ szélességű sávból származik járulék (ld. a 9.2 ábrát). Ennek a Pauli-elv az oka: a mélyen fekvő állapotok gerjesztéséhez a termikusan rendelkezésre állónál jóval nagyobb energia kellene.



9.2. ábra. A Fermi-Dirac-eloszlás szélességének és $k_B T$ -nek kapcsolata. A jobb oldali ábrán a betöltési szám deriváltja illetve összehasonlításképpen egy Gauss-függvény látható.

10. fejezet

Ideális Bose-gáz



10.1. ábra. Bozonok átlagos betöltési száma különböző kémiai potenciálokra. Bár a kémiai potenciál negatív is lehet, az eloszlásfüggvénynek csak $\varepsilon > 0$ esetén van fizikai értelme.

Vizsgáljuk meg az eddigiek tükrében, hogyan alakul az ideális rendszerek kémiai potenciálja ha adott hőmérsékleten folyamatosan növeljük a részecskeszámot. Vizsgáljuk meg mi történik a Bose-rendszer kémiai potenciáljával alacsony hőmérsékleten?

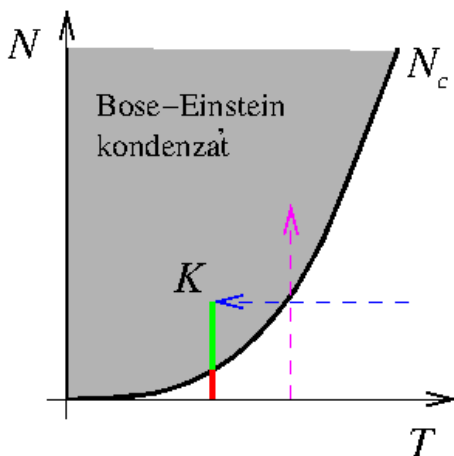
$$N = g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx, \quad (10.1)$$

ahol $\alpha = -\beta\mu > 0$. Az utolsó integrál α monoton csökkenő függvénye, maximumát tehát $\alpha = 0$ -nál veszi fel:

$$N_c(T) = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) C(k_B T)^{3/2} \quad (10.2)$$

A jelenséget jól szemlélteti a 10.1 ábra. μ csökkentésével nő a részecskeszám, mivel azonban $\mu \leq 0$ ezért (10.1) képlet szerint a részecskeszámnak van egy maximuma.

Ha adott térfogaton és hőmérsékleten növeljük a részecskék számát, a formulák N_c -nél érvényüket veszítik, hiszen semmi nem akadályozhat meg abban, hogy ennél több részecskét helyezzünk a térfogatba.



10.2. ábra. A Bose–Einstein-kondenzátum fázisdiagrammja. A vastag vonal a fázishatár, a szürke terület a Bose–Einstein-kondenzátum tartományát jelöli, ahova a lila út mentén részecskeszám növelésével, a kék út mentén a hőmérséklet csökkentésével jutottunk el. A K pontban a zöld csíknak megfelelő részecske van egyrészecske-állapotban, a piros résznek megfelelő pedig gerjesztett állapotban.

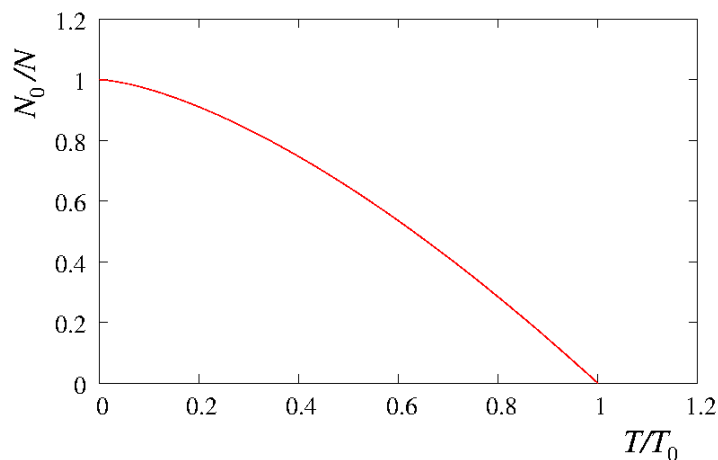
Az 10.2 ábráról látszik, hogy a kérdőjeles tartományba úgy is el lehet jutni, hogy rögzített részecskeszám mellett csökkentjük a hőmérsékletet.

Hol követtünk el a gondolatmenetünkben hibát? Amikor az állapotok szerinti összegzésről áttérünk az energia szerinti integrálásra, feltételezzük, hogy nincsen olyan állapot, amelyikben a részecskék makroszkopikus hányada tartózkodna. Egy ilyen állapot a termodinamikai határesetben az állapotsűrűségbe delta-függvény járulékot adna, amit nem vettünk figyelembe. Fizikailag ez az állapot az egyrészecske-alapállapot. A formulákat tehát korrigálni kell (az eredmény ábrázolása 10.3 ábra):

$$N = N_0 + N_{\varepsilon > 0}. \quad (10.3)$$

Eddig csak a második tagot vettük figyelembe. Ez $N < N_c(T)$ esetében rendben is van. $N > N_c(T)$ -nél viszont

$$N_0 = g_0 n(\varepsilon = 0) = \frac{g_0}{e^\alpha - 1} \rightarrow \infty \quad (10.4)$$



10.3. ábra. A Bose–Einstein-kondenzátumban az egyrészecske-állapotban lévő részecskék aránya.

$N < N_c(T)$	N_0 a TDL-ben elhanyagolható	$\alpha > 0$
$N > N_c(T)$	$N_0 \sim \mathcal{O}(N)$	$\alpha \sim \mathcal{O}(1/N)$

a TDL-ben, ahol g_0 az alapállapot degeneráltsága. Vagyis

Láttuk, hogy az ideális bozonok között effektív vonzó kölcsönhatás lép fel. Ennek tudható be, hogy adott T_0 hőmérsékleten makroszkopikus számú részecske jelenik meg az alapállapotban. Ennek a fázisátalakulás-szerű jelenségnek a neve *Bose-Einstein kondenzáció*.

$T < T_0$ hőmérsékleten

$$N_{\varepsilon>0} = N_c(T) = N_c(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad (10.5)$$

mivel T_0 -ban még éppen nincs alapállapotú járulékos.

$$N_0 = N - N_{\varepsilon>0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right]. \quad (10.6)$$

A TDL-ben a μ kémiai potenciált 0-nak lehet tekinteni. A kondenzátum, vagyis az alapállapotú hányad nem ad járulékos sem az energiába, sem a nyomáshoz. Tehát a

rendszer energiája:

$$\begin{aligned} E &= g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \\ &= V (k_B T)^{3/2} \text{ konstans.} \end{aligned} \tag{10.7}$$

Az általánosan érvényes $pV = (3/2)E$ kifejezést felhasználva

$$p = \text{konstans } (k_B T)^{3/2}, \tag{10.8}$$

vagyis a nyomás nem függ a térfogattól. A kompresszibilitás az átalakulási pont alatt végtelennek adódik, ugyanúgy, ahogy a valódi kondenzációnál, a folyadék-gáz átmenetnél. Hangsúlyozni kell azonban, hogy ez az átalakulás nem a valós, hanem az impulzus-térben játszódik le.

Valódi, kölcsönható gázokban megvalósított Bose-Einstein kondenzációért 2001-ben kapott Cornell, Ketterle és Wieman Nobel-díjat.

10.1. Fotongáz, hőmérsékleti sugárzás

Tekintsünk egy üreget, amelyben az elektromágneses sugárzás a fallal termikus egyensúlyban van. Tudjuk, hogy a sugárzási tér oszillátormódusokra bontható. Ezek kvantálásával jutunk el a fotonokhoz. A Maxwell-egyenletek linearitása következtében az oszcillátorok függetlenek, így a fotongáz ideális (kölcsönhatásmentes) lesz. A fotonok spinje $s = 1$, vagyis bozonok, de $g = 2$ csupán, a két polarizációs iránynak (ill. a kétféle cirkuláris polarizációnak) megfelelően. Ez azzal van kapcsolatban, hogy a foton nyugalmi tömege 0. A foton energiája, frekvenciája és impulzusa között az alábbi összefüggések érvényesek:

$$\varepsilon = h\nu, \tag{10.9}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}, \tag{10.10}$$

tehát a fotonok diszperziós relációja

$$\varepsilon = cp, \tag{10.11}$$

eltérően az eddig tárgyalt, nemrelativisztikus esettől. A fotonok a falban keletkeznek illetve elnyelődnek, ezáltal az üregben a számuk nem állandó, azt a térfogat és a hőmérséklet határozza meg. Tehát a szabadenergiában a részecskeszám paraméter, aminek egyensúlyi értékét éppen a szabadenergia minimuma határozza meg:

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = 0. \tag{10.12}$$

Másrészt általánosan érvényes, hogy

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \mu, \quad (10.13)$$

amiből $\mu = 0$ adódik. Az átlagos betöltési szám:

$$n(p) = \frac{1}{e^{\beta cp} - 1}. \quad (10.14)$$

Nem jelent ellentmondást a fenti formula $\mu = 0$ -val való használata, mert az egyrészecske-energia mindig pozitív (0 energiájú foton nem létezik).

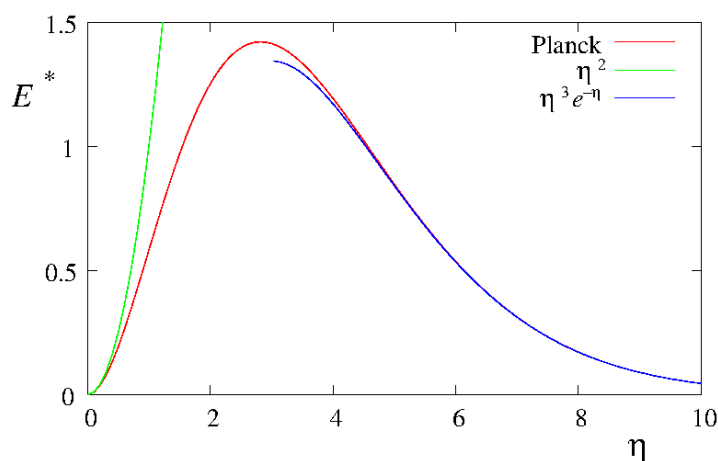
A $(p, p + dp)$ intervallumban

$$2 \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{h^3}{c^3} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (10.15)$$

állapot van. A térfogategységre jutó energia $u(\nu)$ spektrális eloszlását keressük:

$$Vu(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu. \quad (10.16)$$

Ez a híres Planck-féle sugárzási törvény, amely a kvantummechanika elindítója volt (lásd 10.4 ábra).



10.4. ábra. A Planck-féle sugárzási törvény.

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \frac{\eta^3}{e^\eta - 1}, \quad (10.17)$$

ahol az $\eta = \beta h\nu$ helyettesítést tettük. Az eloszlás maximumának helye

$$\eta^* = \frac{h\nu^*}{k_B T}, \quad (10.18)$$

vagyis ν^*/T állandó. Ez a Wien-féle eltolódási törvény, ami megmutatja, hogy u maximumhelye a frekvenciában az abszolút hőmérséklettel arányos. Érdeemes megvizsgálni a határeseteket.

1. $h\nu \ll k_B T$. Ez a klasszikus határeset, amivel már korábban foglalkoztunk. Minden oszcillátor módushoz $k_B T$ energia tartozik. A nyert összefüggés a Rayleigh–Jeans-törvény.

$$u(\nu)d\nu = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (10.19)$$

2. $h\nu \gg k_B T$. Ilyenkor jutunk el a Wien-féle sugárzási törvényhez:

$$u(\nu)d\nu = e^{-\beta h\nu} h\nu \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (10.20)$$

ami egy empirikus törvény, és jól leírja az energiasűrűséget a nagy frekvenciás határesetben.

Ismeretes, hogy a kvantummechanikát elindító Planck-féle sugárzási törvény ennek a két formulának az interpolációjából született. A sugárzási tér termodinamikáját a Planck-formulából lehet származtatni. Az üregben lévő tér teljes energiasűrűségére levezethető a Stefan–Boltzmann-törvény:

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta = \frac{4\sigma}{c} T^4, \quad (10.21)$$

ahol az integrál értékének felhasználásával a

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \quad (10.22)$$

Stefan–Boltzmann-állandó kiszámítható az univerzális állandók segítségével.

A fotonok számának várható értékére:

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V (k_B T)^3}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^2}{e^\eta - 1} d\eta \sim T^3. \quad (10.23)$$

Tudjuk, hogy $pV = (1/3)E$, mivel $\varepsilon \sim cp$. Innen

$$p = \frac{1}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (10.24)$$

vagyis a nyomás nem függ a térfogattól (hasonlóan az átalakulás alatti hőmérsékleteken a bozonoknál, ahol a TDL-ben szintén $\mu = 0$).

A hőkapacitásra

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3 \quad (10.25)$$

köbös hőmérsékletfüggés adódik. Ennek megfelelően a hőkapacitás eltűnik $T \rightarrow 0$ -ra, összhangban a termodinamika harmadik főtételével.

10.2. Szilárd testek termodinamikája

A kristályos szilárd test váza atomokból, vagy ionokból áll, amelyek egyensúlyi helyzetük körül kis rezgéseket végeznek. A mechanikában tanultak szerint be lehet vezetni a normálkoordinátákat és a kis amplitúdójú rezgések ezen normálkoordináták segítségével felírhatók, mint független oszcillátorok járulékaiknak eredői. Az ilyen oszcillátorokra alkalmazva az ekvipartíció tételét megkapjuk a Dulong–Petit-szabályt:

$$C_V = 3Nk_B T. \quad (10.26)$$

Alacsony hőmérsékleten természetesen kvantumeffektusok lépnek fel. Ezek leírásához az oszcillátorokat kvantálni kell. Ha tekintünk egy módushoz tartozó oszcillátort, akkor az az energiájának megfelelően különböző gerjesztési állapotban lehet. Mivel az oszcillátor egymást követő energiaszintjei között a különbség mindig $h\nu$, az n -edik szintre gerjesztett oszcillátor felfogható, mintha n adott frekvenciájú „kvázirészecske”, fonon lenne a rendszerben. Ezek kollektív gerjesztések, hiszen a normálkoordináták kiszámításához az egész rendszert figyelembe kellett venni. Valóban sok szempontból úgy viselkednek, mint a részecskék: alkalmazni lehet rájuk a Bose–Einstein-statisztikát. A számuk nem állandó, tehát a fotonokhoz hasonlóan a fononok kémiai potenciálja is nulla. A hanghullámokban a frekvencia arányos a hullámszámmal. Ennek megfelelően lesznek olyan módusok, amelyekre $\varepsilon = cp$, ahol c a hangsebesség. Innen:

$$\bar{E} = \text{const } V \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu. \quad (10.27)$$

Látszik, hogy a helyzet nagyon hasonló a fotonokhoz. A nagy különbség, hogy ott a módusok száma végtelen, itt pedig véges: megjelenik a ν_D Debye-frekvencia, ami éppen a szabadsági fokok véges számával kapcsolatos. Egészen alacsony hőmérsékleten azonban ennek nincsen jelentősége, tehát az integrálás kitolható végtelenbe és, a fotonokra kapott formulák analógiájára megállapítható, hogy alacsony hőmérsékleten a szilárd testek hőkapacitásának van egy T^3 -ös járuléka.

A vezetők esetében a legegyszerűbb modell, ha feltételezzük, hogy a vezetési elektronok kölcsönhatásmentes fermionok. Láttuk, hogy szobahőmérsékleten nem adnak lényeges járulékot a fajhőbe, mivel a Fermi-hőmérséklet ennél jóval magasabb. Egészen

alacsony hőmérsékleten azonban láthatóvá válik a fermionok lineáris fajhője, mivel lassabban tűnik el, mint a rácsrezgések köbös járuléka. Természetesen a szigetelők és a vezetők fajhője $T = 0$ -n egyaránt eltűnik, ahogy ezt a harmadik főtétele megköveteli.

Irodalomjegyzék

- [1] Wikipedia, *Molar ionization energies of the elements*, http://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements.