

Elméleti Fizika 2.

Török János, Orosz László, Kertész János

2014. február 3.

Tartalomjegyzék

I. Statisztikus fizika	2
1. A statisztikus fizika alapjai	3
1.1. Statisztikus fizika tárgya. A statisztikus leírás szükségessége	3
1.2. A klasszikus mechanika néhány eredményének összefoglalása	4
1.3. Makro- és mikroállapotok. Állapotszám, normál rendszer	6
1.4. A termodinamikai egyensúly. Sokaságok, átlagok	9
2. Mikrokanonikus sokaság	11
2.1. A statisztikus fizikai entrópia tulajdonságai	12
2.2. A statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságai	19
2.3. Kapcsolat a termodinamikával	21
2.3.1. Extenzív-intenzív mennyiségek	21
2.3.2. Energiamegmaradás	23
2.3.3. A termodinamika második főtétele. Valószínűségi értelmezés . . .	25
2.3.4. A termodinamika 3. főtétele	25
2.3.5. Fundamentális egyenlet	26
3. Kanonikus sokaság	28
3.1. Az energia fluktuációja	30
3.2. Energia szerinti eloszlás, a sokaságok egyenértékűsége	32
3.3. A szabadenergia	33
3.4. Az ekvipartíció tétele	34
4. Nagykanonikus és TPN sokaságok	39
4.1. Nagykanonikus sokaság	39
4.2. Nagykanonikus potenciál	40
4.3. (T,P,N)-sokaság	41
5. Korrelációk, szórás-kísérletek és válaszfüggvények	44
5.1. Sűrűségfluktuációk	44
5.2. Válaszfüggvények	46

6. Kölcsönható rendszerek, fázisátalakulások	49
6.1. Boltzmann-féle rendeződési elv	49
6.2. A fázisátalakulások osztályozása, elsőrendű átalakulások	50
6.3. A van der Waals-elmélet	52
6.4. Ferromágneses fázisátalakulás	55
6.5. A fázisátalakulások Landau-elmélete	62
 II. Kvantummechanika	 66
7. A klasszikus fizika érvényességének határai	68
7.1. Hőmérsékleti sugárzás	68
7.2. Szilárd anyag fajhője. Fényelektromos jelenség. Compton-effektus	72
7.2.1. Szilárd anyag fajhője	72
7.2.2. Fényelektromos jelenség	73
7.2.3. Compton-effektus	74
7.3. Az anyag hullámtermészete	75
7.3.1. de Broglie-féle hullámok	75
7.3.2. Davisson-Germer elektron interferencia kísérlete	76
7.3.3. Jönsson kétréses (Young-féle) elektronelhajlási kísérlete	77
7.4. Az atom elektronszerkezete	78
7.4.1. Az atom szerkezete, Rutherford kísérlete.	78
7.4.2. Az atomok vonalas színe	79
7.5. A Bohr-féle atommodell és korlátai	79
 8. Hullámmechanika	 82
8.1. Az időtől függő Schrödinger-egyenlet	82
8.2. Az időtől független (stacionárius) Schrödinger-egyenlet	84
8.3. A Schrödinger-egyenlet megoldása néhány egyszerű problémára	85
8.3.1. Részecske egydimenziós potenciáldobozban	85
8.3.2. Lineáris harmonikus oszcillátor	88
 9. A kvantummechanika matematikai és fizikai alapjai	 93
9.1. Operátorok és reguláris függvények	93
9.2. A Hilbert tér	97
9.3. Operátorokkal és reguláris függvényekkel kapcsolatos tételek	99
9.4. A fizikai mérés alaptörvénye	100
9.5. Heisenberg-féle felcserélési relációk	102
9.6. Heisenberg-féle bizonytalansági összefüggések	104

10. Az impulzusmomentum operátor sajátértékei és sajátfüggvényei	110
10.1. Definíciók és felcserélési relációk	110
10.2. L_z sajátértékei és sajátfüggvényei	112
10.3. A p^2 és az L^2 operátorok kapcsolata	114
10.4. L^2 sajátértékei és sajátfüggvényei	116
11. Az energia operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei	118
11.1. A hidrogénatom spektruma	118
11.1.1. A radiális Schrödinger-egyenlet	118
11.1.2. A hidrogénatom kötött állapotai	119
12. A spin operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei	123
12.1. Kísérleti bizonyítékok az elektronspin léteire	123
12.1.1. A közös Zeeman-effektus	123
12.1.2. Anomális Zeeman-effektus	124
12.1.3. Stern–Gerlach-kísérlet (1922)	124
12.1.4. Einstein-de Haas kísérlet (1915)	126
12.2. A spinoperátor sajátértékei és sajátfüggvényei	127
13. Periódusos rendszer. Atomok	129
14. Perturbációszámítás	134
14.1. Az időtől független perturbációszámítás	134
14.1.1. A perturbálatlan probléma nem elfajult esetében	134
14.1.2. A perturbálatlan probléma elfajult esetében	137
14.2. Időfüggő perturbációszámítás	140
14.2.1. Indukált abszorpció és emisszió	142
14.2.2. Kiválasztási szabályok	143
15. Többrészesek rendszerek	146
15.1. Az azonosság elve	146
15.2. A Pauli-elv	148
15.3. A héliumatom	151
16. Szórási jelenségek	155
16.1. Szóródás egydimenziós potenciálgáton	155
III. Kvantumsokaságok	160
17. Kvantummechanikai állapotok, kvantumsokaságok	161
17.1. Kvantumsokaságok	161

17.2. A termodinamika harmadik főtétele	163
18.Kvantumstatisztikák, ideális kvantumgázok	165
18.1. Összegzés és integrálás	168
18.2. Állapotegyenlet	170
18.3. Klasszikus határeset	171
18.4. Kvantum korrekciók	172
19.Ideális Fermi-gáz	175
20.Ideális Bose-gáz	180
20.1. Fotongáz, hőmérsékleti sugárzás	183
20.2. Szilárd testek termodinamikája	186

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 számítógép 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. $p(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$. Itt nem matematikai pontba mutat az \mathbf{r} , hanem kis térfogatelemre, 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 $\mathbf{v}(t)$ a fázistérbeli sebességtér, vagyis a $6N$ dimenziós tér minden pontjához rendeljünk egy $6N$ dimenziós vektort:

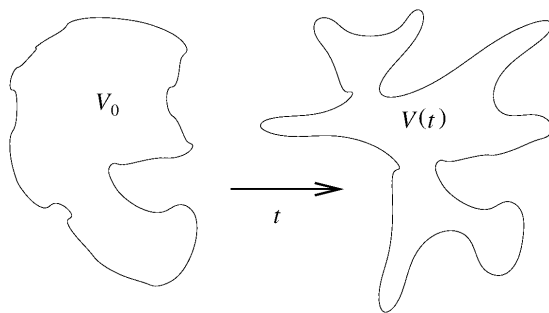
$$\mathbf{v}(t) = (\dot{q}, \dot{p}), \quad (1.4)$$

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

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

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-zárójelek* 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-zárójele 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 *makro-állapotát* 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 fázisteret 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 cellatérfogatot 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. Defináljuk 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.

Érdekes 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 ún. *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 a 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:

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

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:

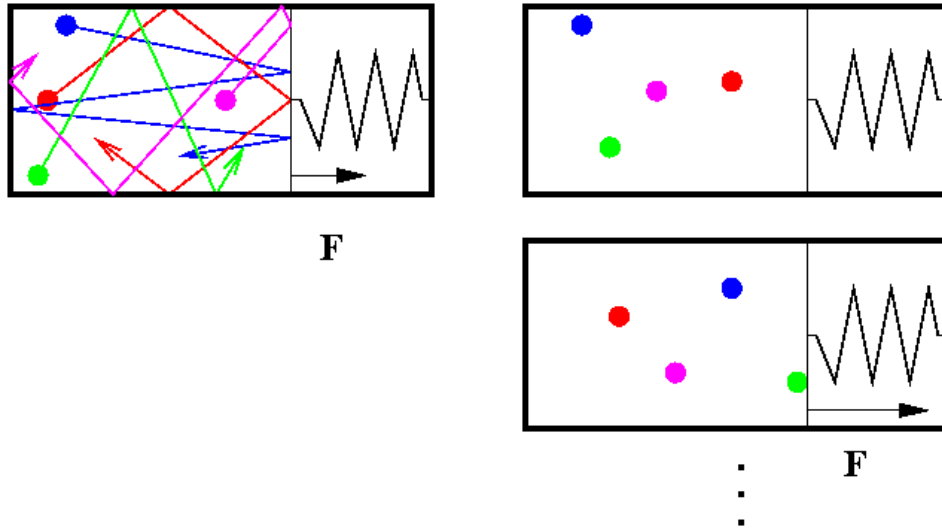
$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt \quad (1.26)$$

Ezt a kifejezést az A mennyiség *időátlagának* nevezzük. A mérésakor 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. Képzeliünk 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 sokaságtól a trajektóriára, megfigyelhetjük 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 impulzusmomentumát 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 sarokkövéként 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.

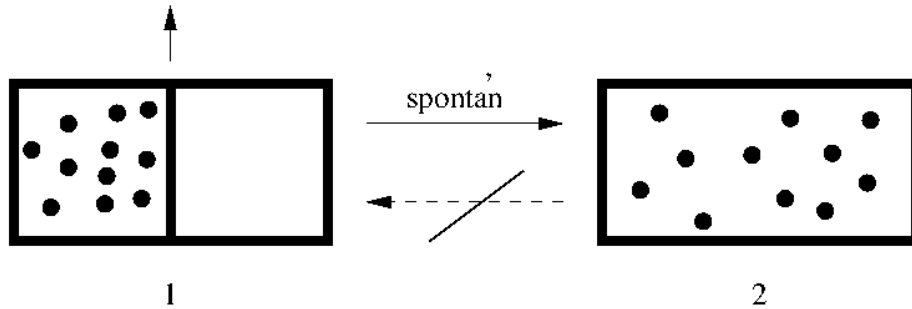
Az első ilyen mennyiség az entrópia:

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

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.

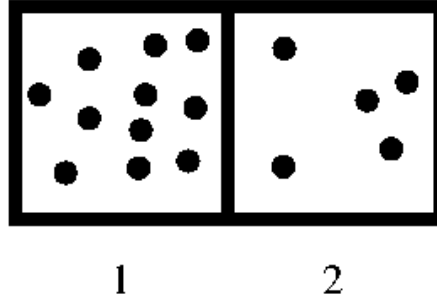
2. Izolált rendszerekre (2.2 ábra) S^* additív, mivel

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

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!

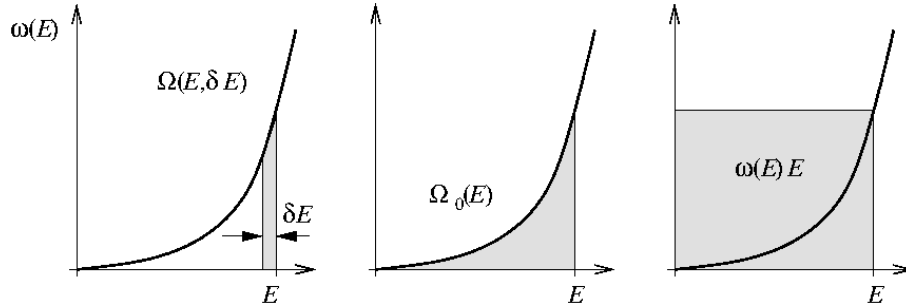


2.2. ábra. Izolált rendszerek.

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.

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

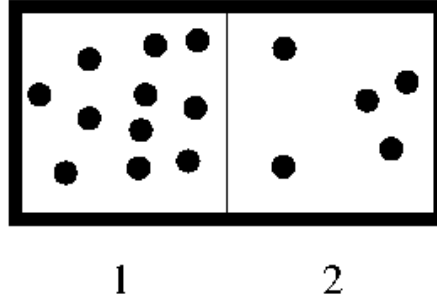
amiből

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

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:

$$\begin{aligned} \Omega(E, \delta E) &= \omega(E) \delta E = \int \int_{E < E_1 + E_2 < E + \delta E} \omega_1(E_1) \omega_2(E_2) dE_1 dE_2 = \\ &= \delta E \int \omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1) dE_1! \end{aligned} \quad (2.12)$$

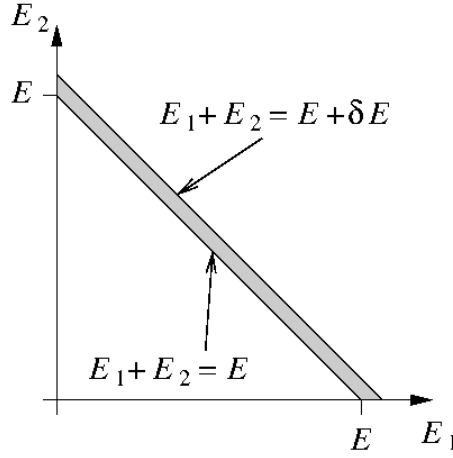
Itt kihasználtuk, hogy az integrálandó tartomány egy szűk sáv az E_1 E_2 síkon (lásd 2.5 ábra). Amiből definiálható az $f(E_1)$ valószínűsége-sűrűség:

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

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

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

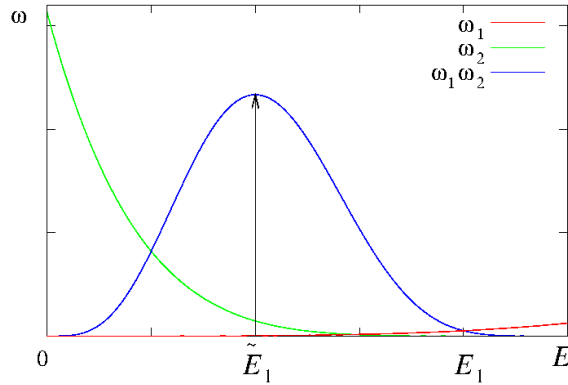
Mivel a logaritmusfüggvény szigorúan monoton növekvő, ezért írhatjuk azt is, hogy

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

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

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

Mevel 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

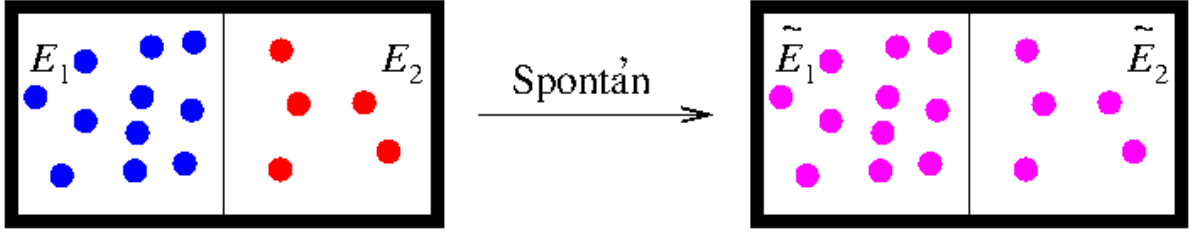
$$\frac{1}{\Delta^2} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_1^*}{\partial E_1} + \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T_2^*}{\partial E_2} \sim \frac{a}{N_1} + \frac{b}{N_2} \quad (2.27)$$

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

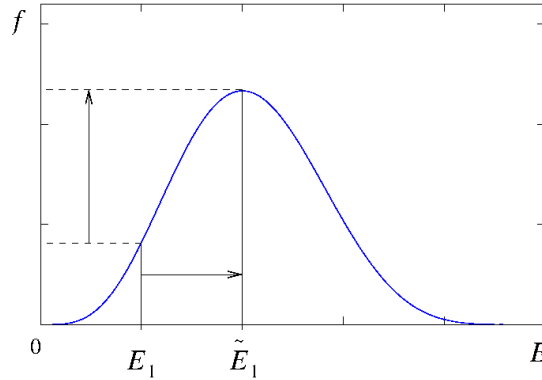
$$\begin{aligned} \omega_v(E)\delta E &= \omega_1(\tilde{E}_1)\omega_2(\tilde{E}_2)\delta E_1\delta E_2 \\ S_v^*(E) &= S_1^*(\tilde{E}_1) + S_2^*(\tilde{E}_2) \end{aligned} \quad (2.31)$$

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 entrópiaváltozás 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 valószínűsűgssűrűség változás szemléltetése.

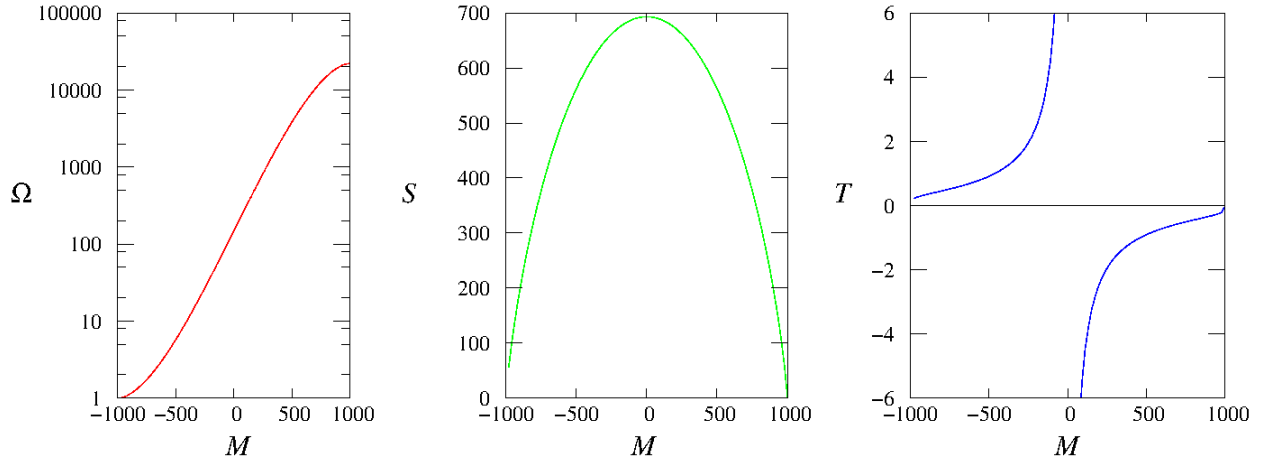
2.2. A statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságai

1. A hőmérséklet mindig pozitív: $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} > 0$, mivel $S^* = k_B \log \omega$ és $\omega(E)$ monoton növvő 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 növvő 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 felte tesszük, 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 spinek 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:

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

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 hőmérsékletre 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:

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

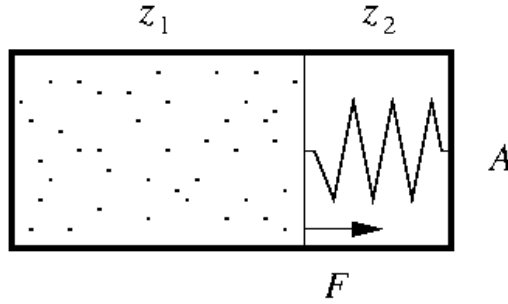
2. $X = V$ térfogat választás esetén:

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

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

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

$$\left(\underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial E_1}}_{\frac{1}{k_B T^*}} \frac{dE_1}{z_1} + \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial z_1}}_{-F} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = 0 \quad (2.45)$$

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 rendetlenség. 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

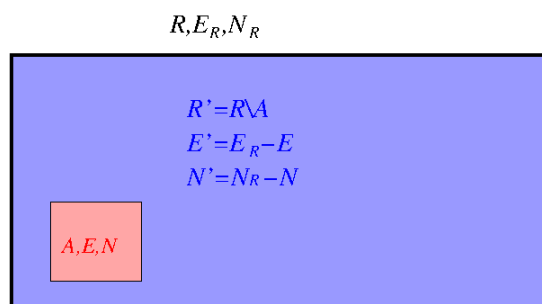
$$pV = Nk_B T \quad (2.73)$$

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. Ugyenezt kiszámíthatjuk másképpen:

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

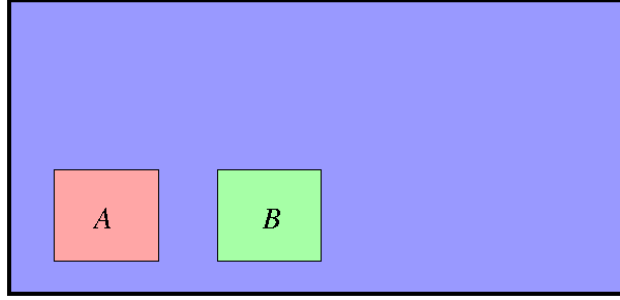
másrészt:

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

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 összeszorzódnak (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*

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

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:

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

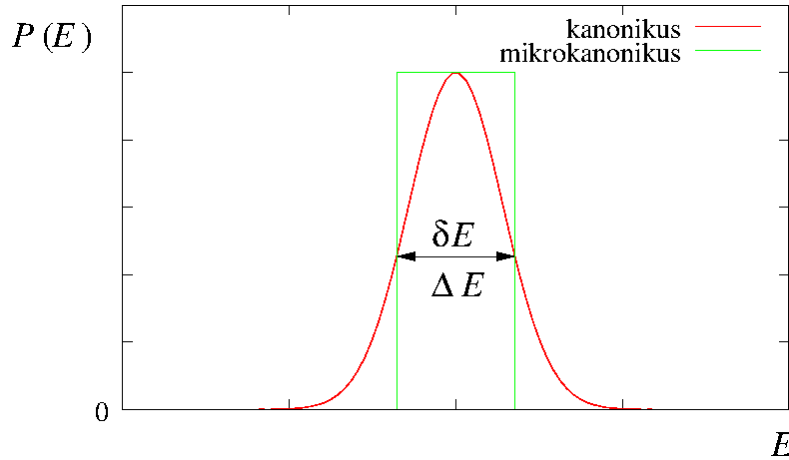
amit deriválva a hőkapacitás $C_V = N k_B$, amely független a hőmérséklettől.

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

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

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. Kihasználva, 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 eloszlva: 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:

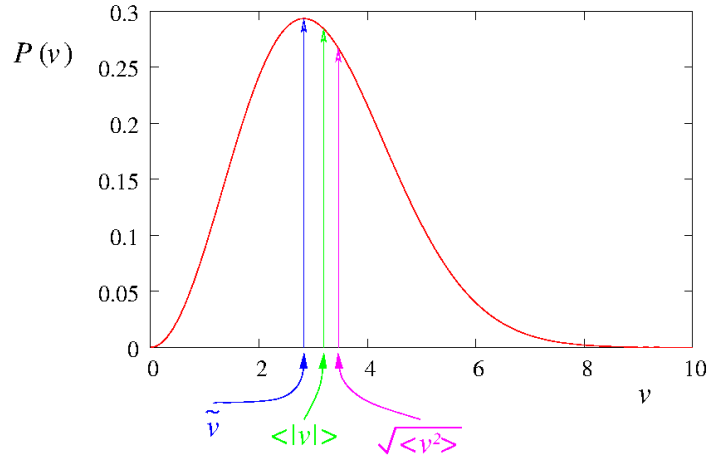
$$Z_1 = \int \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) \frac{d^3q d^3p}{h^3} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2m\pi k_B T}\right)^{3/2}. \quad (3.35)$$

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

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

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

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



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

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

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

illetve ezek differenciálja

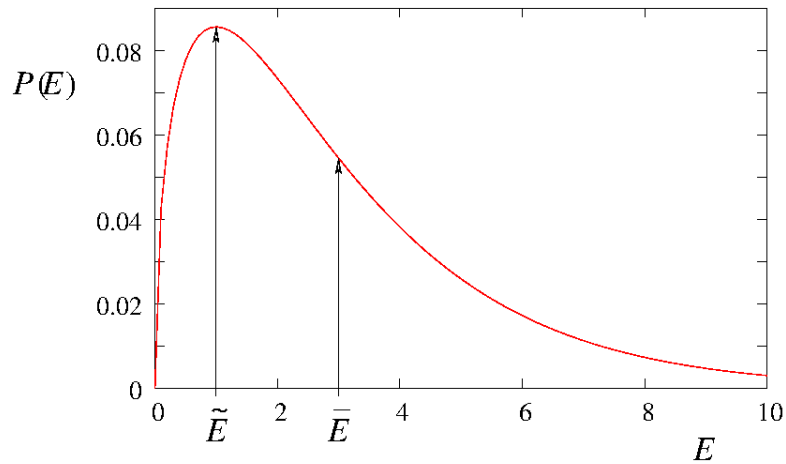
$$dE = mv dv \quad (3.47)$$

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

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:

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

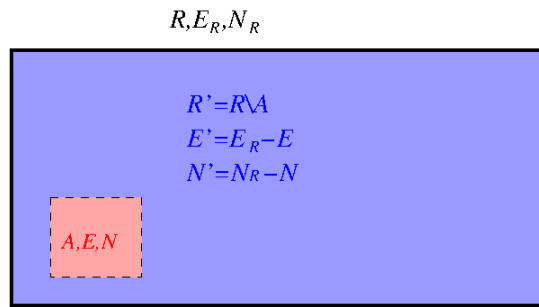
amiből az állapotegyenlet:

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

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 részecskéket 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 statisztikus 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:

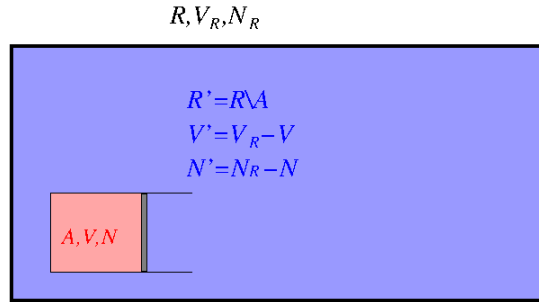
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N \frac{1}{N!} = \\ &= \exp \left[e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (4.13)$$

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

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 bízunk. 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 $x(\mathbf{r})$. Nyilván:

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

A korrelációs függvény definíciója:

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

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

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

5.1. Sűrűségfluktuációk

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

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

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

ahol \mathbf{R}_j a j -edik részecske helyvektora, és $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 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.

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

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

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 $F(\mathbf{k})$ sztatikus szerkezeti faktort a következőképpen:

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

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

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

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

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

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

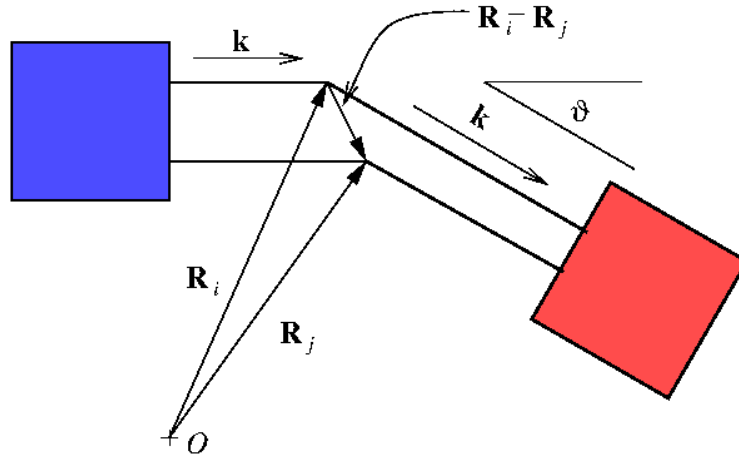
Szórás kísérletekben valamilyen hullámot (elektromágneses, neutron, stb.) bocsátanak az anyagra, ami azzal kölcsönhatásba lép. A részecskéken történő szóródás mechanizmusát nem vizsgáljuk.

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

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

$$\Delta \varphi_2 = \mathbf{k}_1(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i), \quad (5.13b)$$

$$(5.13c)$$



5.1. ábra. Szórás szemléltetése

ahonnan

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

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

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

adódik, eltekintve a direkt nyalábnak megfelelő $\delta(\mathbf{k})$ -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:

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

Bevezetve a

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

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

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

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

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

ahol

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

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:

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

Ennek felhasználásával

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

és

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

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 paraméterternek 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

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

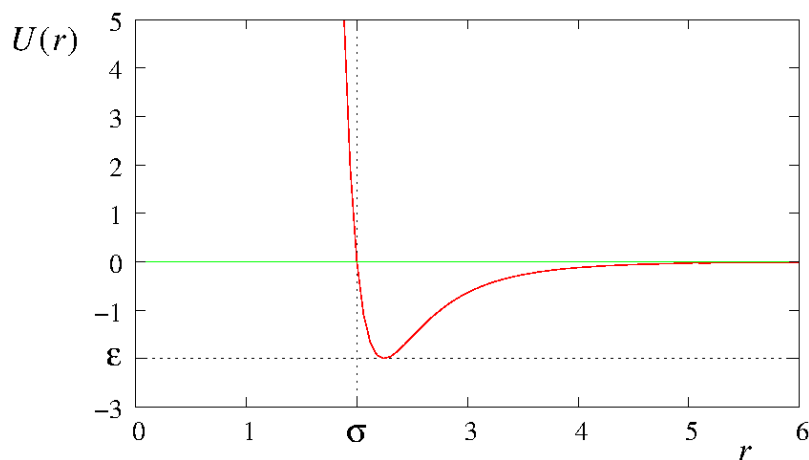
részecskék közötti távolság, U_2 a párkölcsönhatás és gyakran csak ezt vesszük figyelembe. A párpotenciál alakját meghatározza, hogy rövid távolságon taszító, nagy távolságon pedig vonzó kölcsönhatás uralkodik.

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.

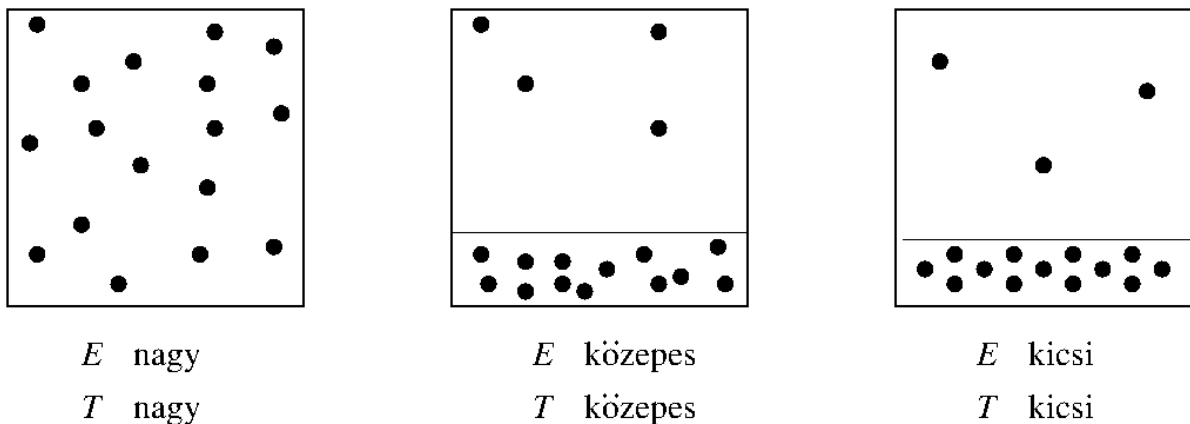
Egyensúlyban a rendszer a szabadenergiájának minimumára törekszik. Magas hőmérsékleten, mivel az $F = E - TS$ kifejezésben az entrópia meg van szorozva a hőmérséklettel, ezt a minimumot úgy lehet elérni, hogy az entrópiát nagynak állítja be a rendszer, még azon az áron is, hogy az energiája nagy, hiszen 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 energiátág 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

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

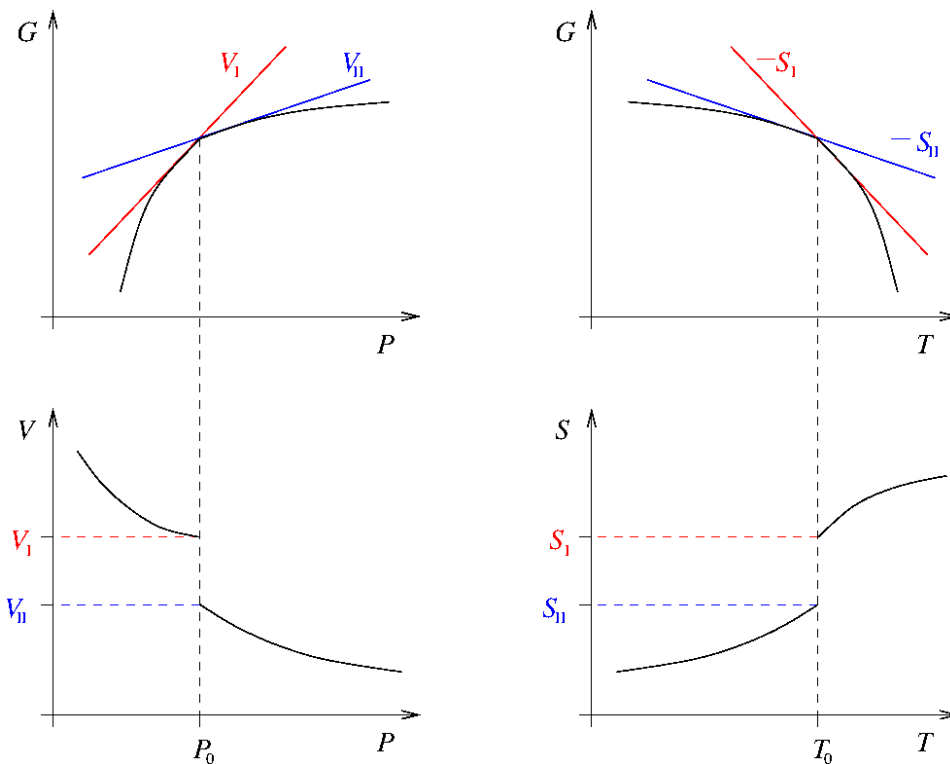
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S. \quad (6.5)$$

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 egyeznie, és ez igaz a fázishatár mentén történő elmozdulásra is:

$$dG_I = dG_{II} \quad (6.6)$$



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

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

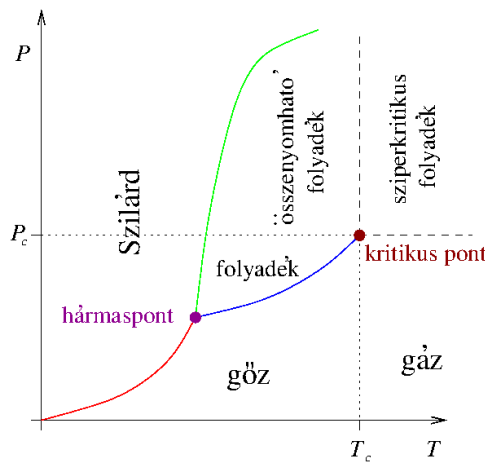
amiből adódik a Clausius-Clapeyron egyenlet:

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

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:

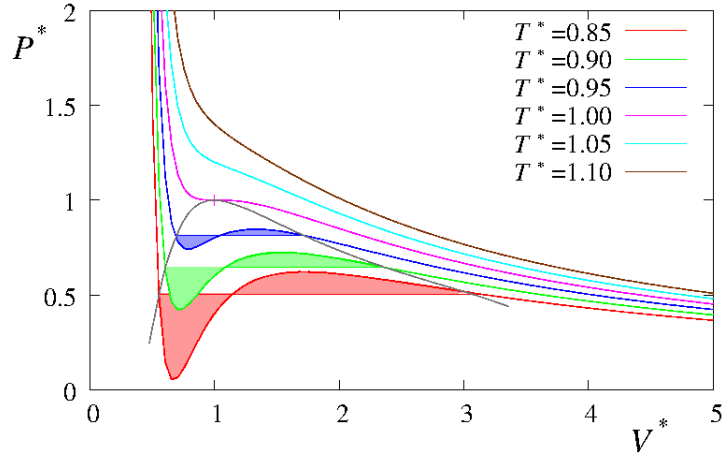
$$p = \frac{nk_B T}{1 - bn} - an^2. \quad (6.10)$$

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 egyeznie. 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

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

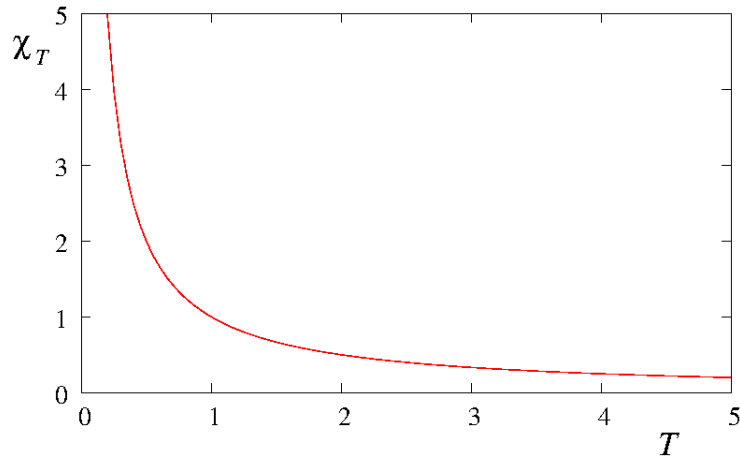
Az izoterm szuszeptibilitást a definíció alapján számítjuk:

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

Ebből a képletből adódik a

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

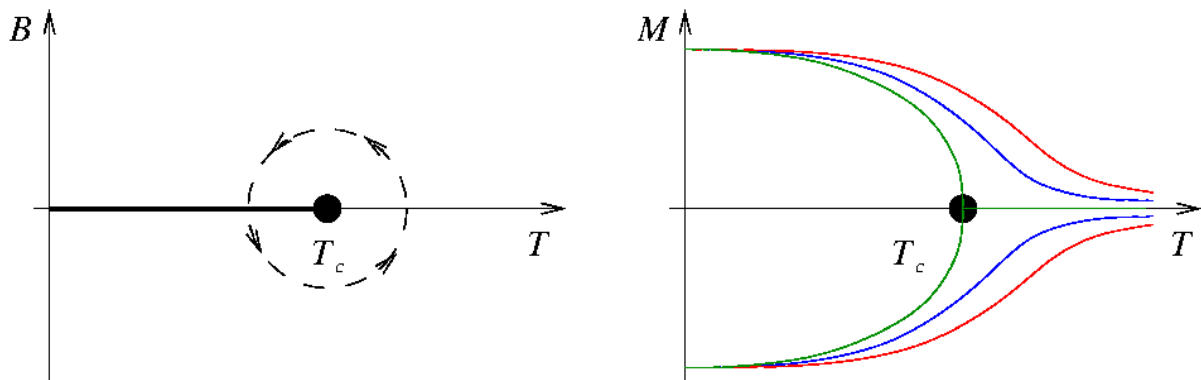
alakú Curie-törvény, ami azt mondja ki, hogy paramágneses anyagoknál, (ahol a kölcsönhatás az elemi mágnesek között elhanyagolható) a zérus külső tér melletti izoterm szuszeptibilitás a hőmérséklet inverzével arányos, mint azt a 6.6 ábra szemlélteti.



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 különböz irányú spontán mágnesezettséget tapasztalunk, és az egyikről a másikra való átugrás nyilván nem analitikus függvénnnyel 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. Teehát 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. Érdekes 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:

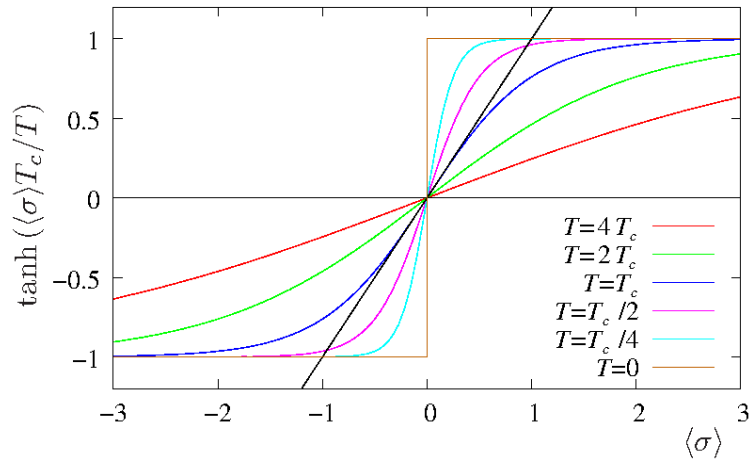
$$H = -h_{\text{mf}} \sum_i \sigma_i. \quad (6.28)$$

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,

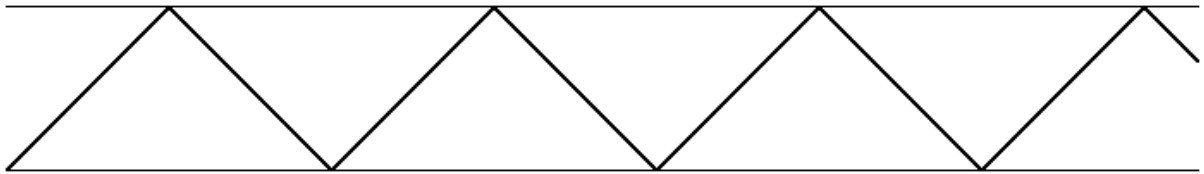


6.8. ábra. A (6.29) egyenlet grafikus szemléltetése.

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 mágneszettséget 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?

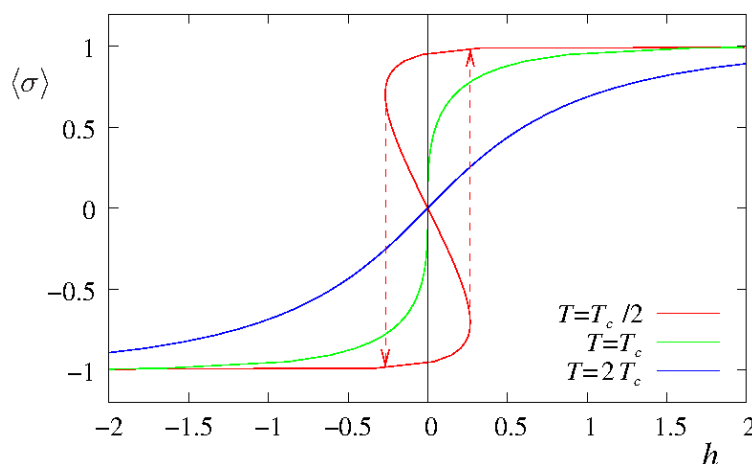
Az alkalmazott közelítés lényege, hogy a vizsgált σ_i spin körüli szomszédos spineket nem egzaktul, hanem csak átlagosan vesszük figyelembe, vagyis elhanyagoljuk a fluktuációkat. De éppen a fluktuációk felelősek a rend szétzilálásáért! Minél alacsonyabb a dimenzió, annál nagyobb jelentősége van a fluktuációknak.

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:

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

amiből

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

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:

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

ahonnan

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

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

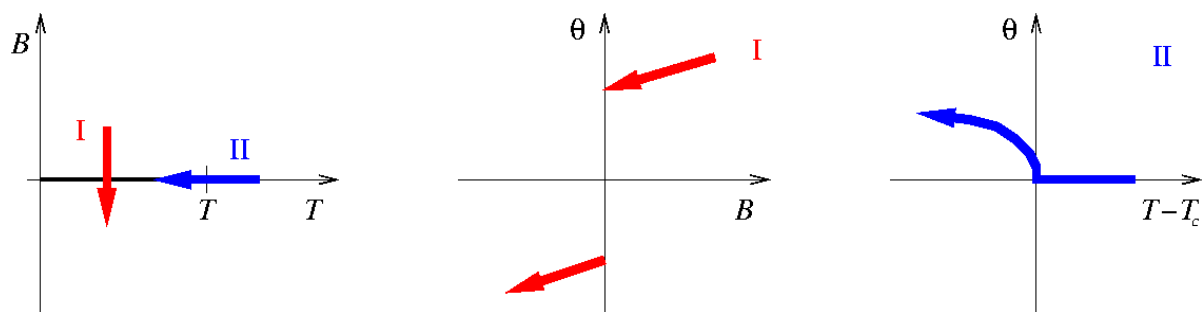
dönti el. Mivel itt a szimmetria úgy sérül, hogy nincsen jelen a Hamilton-függvényben a szimmetria-sértő külső tér, a jelenséget spontán szimmetria-sértésnek hívják. Ez fontos fogalom, amely kulcsszerepet játszik a szupravezetéstől a részecskefizikáig számos elméletben.

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.



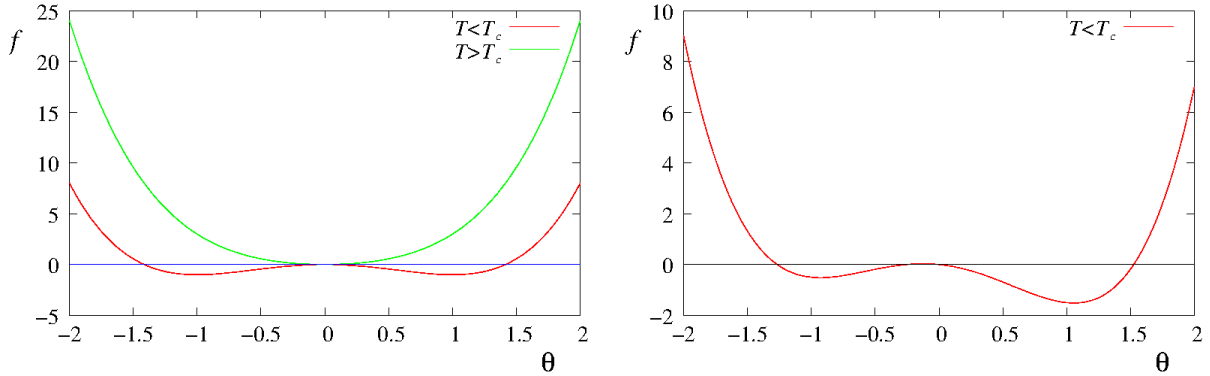
6.11. ábra. A ferromágneses átalakulások rendje.

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 (elsőrend 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 tekintsünk, 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 ön hasonlóságáról. 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

Kvantummechanika

Előszó

E jegyzet alapját Dr. Apagyi Barnabás írta, amit Dr. Szunyogh László egészített ki, az ő beleegyezésükkel készült ez a mű. Az eredeti jegyzet az egész féléves kvantummechanika kurzus számára íródott, amelyből én válogattam össze és a megfelelő egyetemi sablon formájára alakítottam a nyersanyagot, illetve az ábrákat. Néhány apróbb módosítástól eltekintve a teljes szerzői érdem Dr. Apagyi Barnabásé és Dr. Szunyogh Lászlóé.

Török János

7. fejezet

A klasszikus fizika érvényességének határai

A XIX. század végén mindössze néhány probléma maradt megoldatlanul a fizika egyes fejezeteiből. Ilyen volt például a hőmérsékleti sugárzás problémaköre, a szilárd anyag fajhőjének viselkedése a hőmérséklet függvényében, és egyes anyagok ún. láthatatlan sugárzásának megmagyarázása. Abban azonban szinte minden fizikus egyetértett, hogy ezen problémák megértése (azaz a megfigyelt jelenségeknek matematikai formulákba való sűrítése) a klasszikus mechanika, az elektrodinamika, a termodinamika, vagy a statisztikus mechanika jól kidolgozott keretein belül lehetséges, és csupán idő kérdése a megfelelő válasz megadása.

Ezzel szemben, éppen ezen megválaszolatlan kérdések voltak azok, amelyek mintegy kikényszerítették egy új gondolkodásmód, egy új tudományág létrejöttét, amelyet ma KVANTUMMECHANIKA névvel illetünk. A kvantummechanika tudománya nyitott utat az anyag mikrostruktúrájának megértéséhez, feltárásához, a világról alkotott képünk módosulásához.

7.1. Hőmérsékleti sugárzás

Fekete test: minden beeső fényt elnyel \Rightarrow minden anyagi testnél erősebben sugároz izzítás hatására. (Egy lehetséges megvalósítása: lyuk egy a oldalú üreges fém kockán.)

Kérdés: adott T hőmérsékleten mennyi energiát sugároz ki a fekete test egységnyi térfogata a fény egységnyi frekvencia-intervallumára vonatkoztatva, azaz

$$U(\nu, T) = ? \quad (7.1)$$

A fény elektromágneses hullám λ hullámhosszal, ν frekvenciával ($\lambda\nu = c$, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ a fénysebesség.) Az üregben állóhullámok alakulnak ki. Állóhullámokat egydimenzióban így írhatjuk: $\psi(x) \sim \sin kx$, ahol $\psi(0) = \psi(a) = 0$ a határfeltételek miatt.

Tehát a k hullámszáma a következő feltétel adódik:

$$ka = n\pi \rightarrow k = n \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \frac{\nu}{c}, \quad n = 0, 1, \dots \quad (7.2)$$

A feketetestet **üregrezonátorként** foghatjuk fel, amelyben térbeli állóhullámok alakulnak ki. Ezek hullámszám-vektorának három komponensére a következő feltételek adódnak:

$$\begin{aligned} k_x a &= n_1 \pi, & n_1 &= 0, 1, \dots \\ k_y a &= n_2 \pi, & n_2 &= 0, 1, \dots \\ k_z a &= n_3 \pi, & n_3 &= 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (7.3)$$

azaz $k^2 = \frac{\pi^2}{a^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = 4\pi^2 \frac{\nu^2}{c^2}$

Meghatározzuk a lehetséges (n_1, n_2, n_3) **módusok** Z számát $\nu' < \nu$ esetére.

Legyen:

$$R^2 \equiv n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left(\frac{2\pi\nu}{c} \frac{a}{\pi} \right)^2 \quad (7.4)$$

A teljes térfogatban ν -nél kisebb módusok Z száma az R sugarú gömb térfogatának nyolcada, szorozva 2-vel (a kétféle módus miatt):

$$Z(\nu) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (7.5)$$

A ν és $\nu + d\nu$ közötti módusok dZ száma $V = a^3$ térfogatban:

$$dZ(\nu) = 8\pi \left(\frac{a}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu \quad (7.6)$$

Mennyi energiát képviselnek ezek a módusok (oszillátorok)?

Ha egy oszillátorra jutó átlagos energia $\bar{\epsilon}$, akkor a ν és $\nu + d\nu$ közötti frekvencia intervallumban térfogategységenként

$$dW = \frac{dZ}{V} \bar{\epsilon} = \frac{8\pi}{c^3} \bar{\epsilon} \nu^2 d\nu \equiv U(\nu, T) d\nu \quad (7.7)$$

energia van, azaz

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \bar{\epsilon} \nu^2. \quad (7.8)$$

A statisztikus mechanika képes az

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(T) = E_{tot}/N_{tot} \quad (7.9)$$

átlagenergia meghatározására hőmérsékleti egyensúly esetén. Legyen ui. az N_{tot} számú *megkülönböztethető* objektum (oszillátor) közül N_n számúnak ϵ_n energiája és *tegyük fel*, hogy

$$\epsilon_n = n \epsilon_0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.10)$$

(Vegyük észre, hogy $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ határátmenet esetén az egyes módus-csoportok közötti energia *folytonosan* változik, amint azt megszámlálhatóan végtelen számú módus esetén el is várjuk első pillanatban.)

A Boltzmann-eloszlás szerint (k_B a továbbiakban a Boltzmann állandót jelöli: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$):

$$\frac{N_n}{N_{tot}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}} \quad (7.11)$$

A rendszer egyetlen objektumára jutó átlagos energia $\beta = 1/k_B T$:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}(T) &= \frac{E_{tot}}{N_{tot}} = \sum_n \frac{N_n}{N_{tot}} \varepsilon_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n \beta}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \varepsilon_0 e^{-n \varepsilon_0 \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \varepsilon_0 \beta}} = \\ &= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \varepsilon_0 \beta}}{1 + e^{-\varepsilon_0 \beta} + (e^{-\varepsilon_0 \beta})^2 + \dots} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} [1/(1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})]}{1/(1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})} = \\ &= \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0 \beta} / (1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})^2}{1/(1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})} = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T}}{1 - e^{-\varepsilon_0/k_B T}} \\ &= \frac{+\varepsilon_0}{\varepsilon_0/k_B T + \frac{1}{2}(\varepsilon_0/k_B T)^2 + \dots} = \frac{k_B T}{1 + \frac{1}{2}\varepsilon_0/k_B T + \dots} \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/k_B T} - 1}. \quad (7.13)$$

Klasszikus határátmenet ($\varepsilon_0 \rightarrow 0$) esetén: $\bar{\varepsilon}(T) = k_B T$ (ekvipartíció tétele!), azaz

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 \quad (7.14)$$

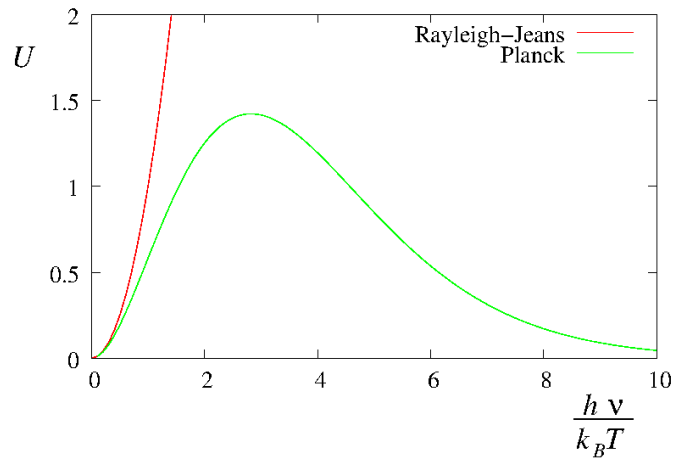
Ez a Rayleigh–Jeans-féle sugárzási törvény, amely csak kis ν -kre érvényes, ui. a kisugárzott összenergiára ($E_{tot} = \int_0^{\infty} U(\nu, T) d\nu = \infty$) végtelent ad, ami nyilvánvaló ellentétben áll a tapasztalattal.

Planck-gondolt arra 1900-ban, hogy a módusok átlagenergiája, $\bar{\varepsilon}(T)$, esetleg túl erősen van képviselve a nagyfrekvenciás tartományban (s ettől lesz ∞ az energia), azaz $\bar{\varepsilon}(T) < k_B T$ egyenlőtlenség teljesülésére lenne szükség nagy ν -k esetén. Ez elérhető az

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (7.15)$$

munkahipotézis bevezetésével (ld. (7.13) utáni sorfejtés nevezőjét). Ezzel

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (7.16)$$



7.1. ábra. Kisugárzott energia, Rayleigh-Jeans és Planck-törvény.

amely a **Planck-féle sugárzási törvény** ($h = 6,62620 \cdot 10^{-34}$ Js a **Planck-állandó**).
Következmények:

- $\nu \rightarrow 0$ esetén visszaadja a **Rayleigh-Jeans törvényt**:

$$U \sim k_B T \nu^2, \quad (7.17)$$

- $\nu \rightarrow \infty$ esetén pedig a **Wien-féle sugárzási törvényt**:

$$U \sim \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, \quad (7.18)$$

amely a sugárzás nagyfrekvenciás tartományában érvényes.

- Ezenkívül megadja a ún. **Wien-féle eltolódási törvényt**:

$$\lambda_{max} T = \text{const} \quad (7.19)$$

(λ_{max} jelenti az adott T hőmérséklethez tartozó maximális energiájú sugárzás hullámhosszát; a tétel bizonyításához nyilvánvalóan $dU/d\lambda = 0$ -t kell meghatározni.)

- Továbbá megkapjuk a **Stefan-Boltzmann-törvényt**, amely kimondja, hogy a teljes kisugárzott energia arányos a hőmérséklet negyedik hatványával:

$$E_{tot} = \int_0^\infty U(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi k_B^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \text{const} \cdot T^4 \quad (7.20)$$

A Planck-féle sugárzási törvény teljes összhangban van a tapasztalattal. Amellett, hogy különféle gyakorlati alkalmazásai vannak (pl. csillagfelszín hőmérsékletek meghatározása), elvi jelentősége felbecsülhetetlen. Először jelent meg a Planck-féle **hatáskvantum**, a h állandó. Először jelent meg a kvantum fogalma kvantitatív módon, matematikai formulában. Az egyes frekvencia-módusok *legkisebb* energiája (az ε_0) nem lehet végtelenül kicsi, hanem véges adagokban, a frekvenciával arányos kvantumokban jelentkezik, és a módusok energiái ennek az ε_0 kvantumnak egészszámú többszörösei lehetnek csak. A Planck-féle sugárzási törvény mérföldkő a fizika történetében, s egyben a kvantumfizika születését jelenti.

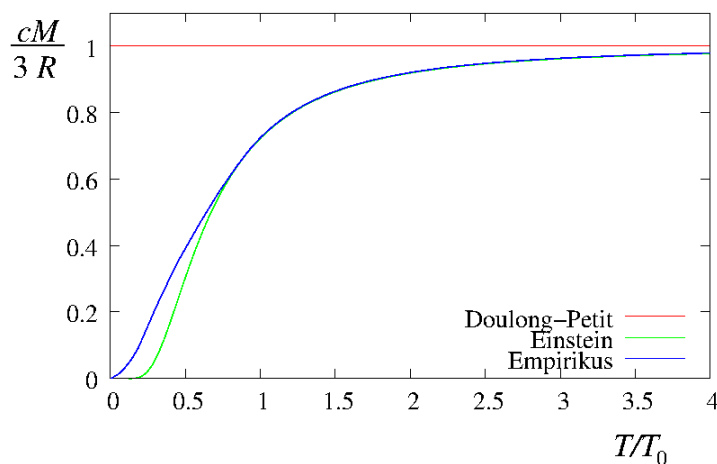
7.2. Szilárd anyag fajhője. Fényelektromos jelenség. Compton-effektus

7.2.1. Szilárd anyag fajhője

Vizsgálata megmutatta, hogy a szilárd anyag energiája is kvantált, mint a fényé.

Fajhő (C): az az energia mennyiség, amelyet a gramm-molekulasúlynyi anyaggal közölni kell ahhoz, hogy hőmérsékletét egy fokkal emeljük (ekvivalens a molhővel):

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{dE}{dT}. \quad (7.21)$$



7.2. ábra. A fajhő alacsony hőmérsékleten a Dulong-Petit, illetve az Einstein-szabály szerint.

1 gramm-molekulasúlynyi anyagban $L = 6 \cdot 10^{23}$ molekula van.

1 gramm-molekulasúlynyi kristályt $3L$ oszcillátorral jellemezhetjük.

1 gramm-molekulasúlynyi kristály (szilárd anyag) energiája:

$$E = 3L\bar{\epsilon} \quad (7.22)$$

($\bar{\epsilon}$ az egy módusra [oszcillátorra] jutó átlagenergia, L a Loschmidt-szám).

Klasszikus határátmenetben ($\bar{\epsilon} \rightarrow k_B T$)

$$E = 3Lk_B T. \quad (7.23)$$

A fajhő: $C = dE/dT = 3Lk_B = \frac{M}{3R}$, Ahol M a mólsúly és R az egyetemes gázállandó.

Ez a **Dulong–Petit-szabály**, amely kis hőmérsékletekre nem érvényes.

Hogy a $T \rightarrow 0$ viselkedést is megmagyarázza, Einsteinnek támadt az a merész gondolata 1906-ban, hogy alkalmazza a fény-oszcillátorokra egyszer már bevált eloszlási törvényt a szilárd testeket alkotó anyagi részecskék (hő-)rezgéseire is. Azaz

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = \frac{k_B T_0}{e^{T_0/T} - 1}, \quad (7.24)$$

ahol $h\nu/k_B T = T_0/T$ (most T a változó, $T_0 = h\nu/k_B$ pedig egy kristályra jellemző mennyiség).

Ezzel a fajhő:

$$C = 3L \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = -\frac{3Lk_B T_0}{(e^{T_0/T} - 1)^2} e^{T_0/T} \left(-\frac{T_0}{T^2}\right) = 3Lk_B \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{e^{T_0/T}}{(e^{T_0/T} - 1)^2}. \quad (7.25)$$

Mármost két határeset lehetséges:

- ha $T_0 \ll T$, akkor $C \rightarrow 3Lk_B \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{1}{(T_0/T)^2} = 3Lk_B$ azaz visszakaptuk a Dulong-Petit szabályt; a másik eset
- ha $T_0 \gg T$, akkor $C \rightarrow 3Lk_B \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-T_0/T}$, amely kvalitatíve megadja a fajhő viselkedését kis hőmérsékletekre (7.2 ábra).

7.2.2. Fényelektromos jelenség

A fényelektromos jelenségek bizonyítékot szolgáltat „fényrészecskék” (**fotonok**) létezésére.

Tapasztalati tény, hogy egyes anyagok (pl. Na, vagy Zn) fénnel való besugárzás hatására *elektronokat* bocsátanak ki. A kibocsátott elektronok kinetikus energiájának maximuma független a fénysugár intenzitásától és csakis a fény frekvenciájától (ν) függ, méghozzá lineárisan. Másrészt a fényintenzitás növelésével egyenes arányban nő a kibocsátott elektronok száma. E tapasztalati tények vezették Einsteint 1905-ben arra a

felismerésre, hogy a fény és az anyag elektronjai között egyedi ütközési folyamat játszódik le, amelyre az energiamérleg a következőképpen írható:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_{max}^2 + A. \quad (7.26)$$

A az ún. kilépési munkát jelenti, amely energia ahhoz szükséges, hogy az elektron kiszabaduljon a fémbe kötött állapotából. A (7.26) összefüggés, amely teljes egyezésben áll a tapasztalattal, $E = h\nu$ energiamennyiséget tulajdonít az egyedi kölcsönhatási folyamatban résztvevő fényrészecskének. (vö. Planck $\varepsilon_0 = h\nu$ munkahipotézisével.)

Az egyedi elektronokkal kölcsönható fényrészecskéket Einstein **fotonoknak** nevezte el, és az ún. **tűsugárzás** (adott irányba haladó véges hosszúságú hullámvonulat) szemléleti képet fűzte a folyamathoz.

7.2.3. Compton-effektus

A Compton-effektus bizonyítékot szolgáltat arra, hogy a fotonok $E = h\nu$ energiával és $\frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}$ impulzussal rendelkeznek.

A jelenség lényege abban áll, hogy anyagon való áthaladás (szóródás) révén a fény hullámhossza, ill. frekvenciája megváltozik (λ nő, ν csökken). A megváltozás mértéke csupán a szórési szög (θ) függvénye.

Képletbe sűrítve a tapasztalati tényeket, írhatjuk:

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \lambda_0(1 - \cos\theta), \quad (7.27)$$

ahol $\lambda_0 = h/mc$ a szóró anyagtól független fizikai állandó (m az elektron nyugalmi tömege). (7.27) frekvenciákra érvényes alakja:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = -\frac{h\nu_1^2}{mc^2}(1 - \cos\theta), \quad (7.28)$$

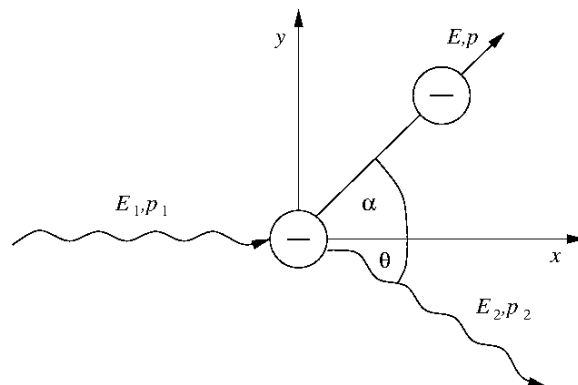
Mindkét tapasztalati képlet megmagyarázható a foton és a szóró anyag egy elektronja közötti kölcsönhatásra felírt energiamérleg és impulzusmérleg segítségével.

- energiamérleg:

$$h\nu_1 = h\nu_2 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (7.29)$$

- impulzusmérleg (x és y irányban):

$$\begin{aligned} \frac{h\nu_1}{c} &= \frac{h\nu_2}{c} \cos\theta + mv \cos\alpha \\ 0 &= \frac{h\nu_2}{c} \sin\theta - mv \sin\alpha. \end{aligned} \quad (7.30)$$



7.3. ábra. Elektron szóródása elektronon.

A három egyenlet elegendő az ismeretlen v (elektron sebesség) és az α (elektron eltérülési szög) kiküszöbölésére és a fenti (7.27)-(7.28) tapasztalati képletek levezetésére. A levezetésnél kihasználandó az a további tapasztalat, hogy a megváltozások az eredeti frekvenciához, ill. hullámhosszhoz képest elhanyagolhatók (tehát pl. $\nu_1 \gg \Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$, azaz $\nu_1 \approx \nu_2$).

7.3. Az anyag hullámtermészete

7.3.1. de Broglie-féle hullámok

de Broglie 1924-ben gondolt arra elsőként, hogy ha a fény, amely elektromágneses hullám, részecsketulajdonságokat mutat (ui. a fény energiával és impulzussal rendelkező foton-részecskékből áll), akkor talán fordítva is igaz, és minden $m v$ impulzusú (m tömegű és v sebességű) részecske hullámtulajdonsággal is rendelkezik. A kapcsolatot a fény \leftrightarrow foton analógiából sejtette meg: a foton energiája $E = h\nu$, impulzusa $p = h\nu/c$; a fény hullámhossza kifejezhető a foton impulzusával ($\lambda\nu = c$ miatt) a következőképp: $\lambda = h/p$. Ezt általánosítva kis sebességű anyagi részecskére, kapjuk a hullámtulajdonságok és részecsketulajdonságok közti fontos **de Broglie-féle összefüggést**:

$$\lambda = \frac{h}{m v}. \quad (7.31)$$

Makroszkopikus világunkban a (7.31) által az anyagi testhez rendelt hullámhossz mérhetetlenül kicsiny. Pl. egy 1 tonnás autó (7.31) szerinti hullámhossza, miközben 100 km/h sebességgel halad, $\lambda_{\text{autó}} = 2.4 \cdot 10^{-37}$ m.

A mikroszkopikus világban azonban kimutatható λ létezése, azaz érvényre jut a részecskék hullám természete. Gyorsítsunk pl. elektronokat U feszültséggel. A gyorsítás

hatására az elektronok $mv^2/2 = eU$ energiára tesznek szert (e az elektron töltése), amiből impulzusuk $p = mv = \sqrt{2meU}$ -nek adódik. Így az elektron hullámhossza:

$$\lambda_{\text{elektron}} = h/mv = h/\sqrt{2me} \cdot 1/\sqrt{U} = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (7.32)$$

(amennyiben U -t Volt-ban mérjük és figyelembe vesszük, hogy $m = 9,10940 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$). Összehasonlításképpen: egy atom átmérője $\approx 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ Å}$, tehát az atomok világában az elektron hullám jellegének lényeges szerepe lehet.

7.3.2. Davisson-Germer elektron interferencia kísérlete

Hogy ez így van, azaz, hogy az anyagrészecskék interferenciára képesek, azt először Davisson és Germer mutatta ki 1927-ben, elektronnyalábot ejtve vékony fémfóliára. Az elektronok (feltételezett) hullámhosszát az előbbi képlet szerint U -val szabályozták. Egy szcintillációs felfogóernyőn olyan interferenciaképet észleltek, amilyent röntgensugárzással is kaptak (akkor, ha $\lambda_{\text{röntgen}} = \lambda_{\text{elektron}}$).

Magyarázat: egy λ hullámhosszal és $\nu = 1/\tau$ frekvenciával rendelkező, balról jobbra tovaterjedő, egydimenziós síkhullám (ami de Broglie feltételezése nyomán a szabad elektronhoz rendelendő) a következőképpen írható:

$$\Psi(x, t) = Ae^{2\pi i(x/\lambda - t/\tau)} = \Psi(x + \lambda, t + \tau) \quad (7.33)$$

(τ -t periódusidőnek hívjuk; egy szabad hullám tulajdonsága az, hogy térben λ szerint, időben τ szerint periódikus).

Mármost Ψ -t kifejezhetjük a hullámot karakterizáló ($\lambda, \tau = 1/\nu$) mennyiségek helyett az anyagi részecskék mozgására jellemző (p, E) mennyiségekkel is, de Broglie ($\lambda = h/p$), ill. Planck-és Einstein ($E = h\nu = h/\tau$) által megadott elemi összefüggések segítségével:

$$\Psi(x, t) = Ae^{2\pi i(x-Et)/h} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} \quad (7.34)$$

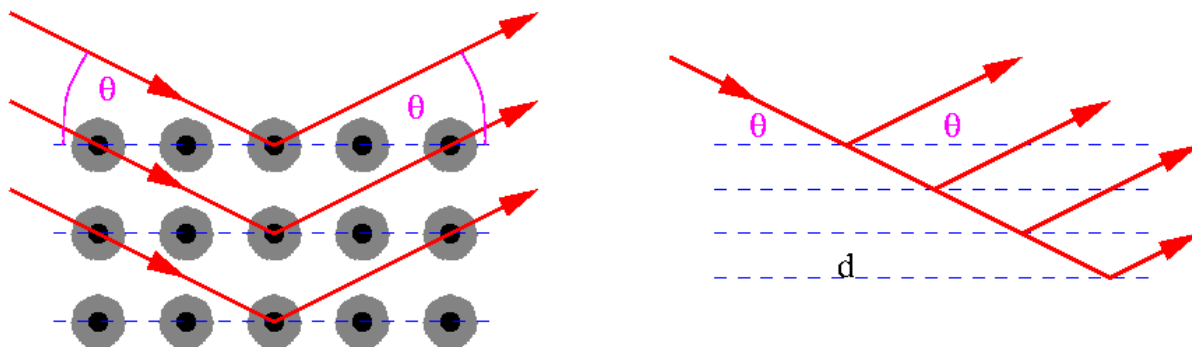
ahol bevezettük (az exponensben) Dirac nyomán az ún. „ \hbar -vonás” állandót:

$$\hbar = h/2\pi = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eVs} \quad (7.35)$$

Az elektron-hullám intenzitása, ami az ernyőn észlelhető: $I = |\Psi|^2 = |A|^2$. Koherens forrásból származó elektronok hulláma szóródás után:

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} + Ae^{\frac{i}{\hbar}(p[x+d]-Et)} \quad (7.36)$$

(az egyik lehetséges pályán az elektron-hullám $d = d_1 + d_2$ úttal többet tesz meg, ld. az 7.4 ábrát.)



7.4. ábra. Koherens elektronnyaláb szóródása vékony fólián. A rétegek távolsága d .

Ebből az intenzitás:

$$I = |\Psi|^2 = 2A^2 \left(1 + \cos \frac{pd}{\hbar} \right) \quad (7.37)$$

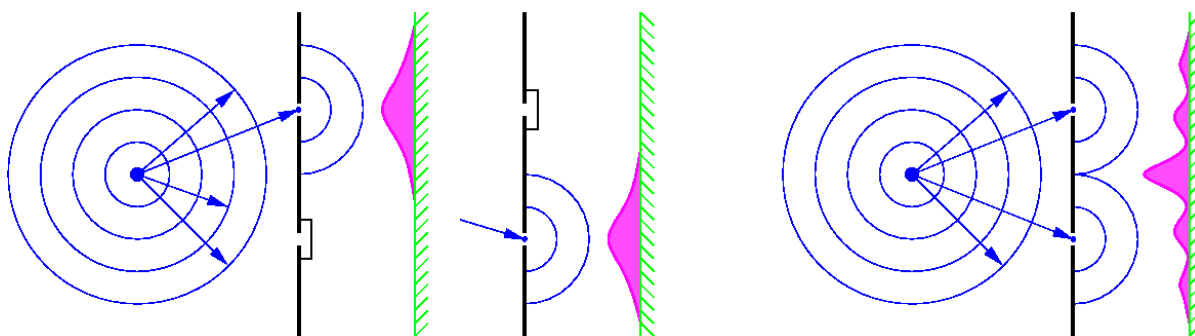
Mármost a d útkülönbség fix, és a fémbeli rács távolsággal, valamint a fixen tartott beesési szöggel kapcsolatos. Az elektron impulzusa ($p = h/\lambda = h\sqrt{U/150}$), ill. λ hullámhossza viszont hangolható az elektront gyorsító U feszültség változtatásával, s ezáltal az I elektron-intenzitásban változást tapasztalhatunk az alábbiak szerint:

$$\cos \frac{pd}{\hbar} = \cos 2\pi \frac{p}{h} d = \cos 2\pi \frac{d}{\lambda} = \begin{cases} 1, & \text{ha } 2\pi \frac{d}{\lambda} = 2n\pi \rightarrow \lambda = \frac{d}{n} \rightarrow I = 4A^2 \\ 0, & \text{ha } 2\pi \frac{d}{\lambda} = (2n+1)\frac{\pi}{2} \rightarrow \lambda = \frac{4}{2n+1}d \rightarrow I = 2A^2 \\ -1, & \text{ha } 2\pi \frac{d}{\lambda} = (2n+1)\pi \rightarrow \lambda = \frac{2}{2n+1}d \rightarrow I = 0 (!) \end{cases} \quad (7.38)$$

U változtatásával Davisson és Germer pontosan a fenti megfontolás alapján számított intenzitás-növekedést (ill. -hiányt!) észlelte.

7.3.3. Jönsson kétréses (Young-féle) elektronelhajlási kísérlete

C. Jönsson *elektronokkal* végezte el 1961-ben T. Young, a XVIII-XIX. században élt angol fizikus híres kétréses fényinterferencia kísérletét. A két $50\mu\text{m} \cdot 0,3\mu\text{m}$ keresztmetszetű rés egymástól $10\mu\text{m}$ távolságra helyezkedik el (ld. a 7.5 ábrát). A felfogóernyőn kialakuló intenzitás maximum jól mutatja a koherens elektronok hullámtulajdonságából fakadó interferenciaképet abban az esetben, amikor mindkét rés nyitva van.

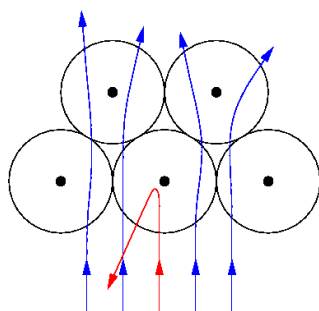


7.5. ábra. Intenzitás a kétrés kísérletben. Balra: ha csak az egyik rés van nyitva, jobbra: interferencia két rés esetében.

7.4. Az atom elektronszerkezete

7.4.1. Az atom szerkezete, Rutherford kísérlete.

Századunk elején J.J. Thomson, az elektron felfedezőjének atomképe volt általánosan elfogadott. Eszerint az atomot tömegének túlnyomó részét képviselő homogén eloszlású **pozitív töltés**, valamint ebben a folytonos háttértöltésben szabályosan elhelyezkedő, elektrodinamikai erők hatására egyensúlyban levő, a pozitív töltést leárnyékoló **elektronok** alkotják. Ez az atommodell csupán az atomok semlegességét és az elektronok származási helyét volt hivatott megmagyarázni, de pl. a vonalas színek keletkezésére már nem tudott kijelentést tenni.



7.6. ábra. Hátraszórás a Rutherford-kísérletben.

Rutherford 1911-ben α -sugárzást bocsátott vékony fémfóliára. A Thomson-modell érvényessége esetén a $2e$ pozitív töltéssel rendelkező α -részecskéknek gyakorlatilag eltérülés nélkül kellett volna áthaladni az atomokat alkotó folytonos eloszlású pozitív felhőn. Ezzel szemben a beesési iránytól jelentős eltérülési szöggel szórt α -részecskéket is detek-

táltak a kísérletben, ami az atom túlnyomó tömegét alkotó pozitív töltés nem folytonos, hanem kis térfogatra koncentrált mivoltát jelentette.

Az atom ezen kis térfogatú, pozitív töltésű részét hívjuk **atommagnak**. Az atomnak csak az ilyen kis térfogatban elhelyezkedő pozitív töltésű része képes olyan intenzív elektromos erőteret létesíteni, amellyel a jelentős mértékű α -részecske eltérülést magyarázhatjuk. (Magfizikai kurzusban később részletes matematikai tárgyalást is nyer ez a kérdés.)

Rutherford tehát kísérlete révén felfedezte az atommagot. A kísérletből meghatározható volt az atommag töltése (Z), amely egyezőnek bizonyult a rendszámmal, az elemek periódusos rendszerben elfoglalt helyének sorszámával. A kísérletből következtetni lehetett az atommag méretére is, amely $\sim 10^{-15}$ m-nek adódott. A helyes atomkép csak 1932-ben, a neutron felfedezése után alakult ki. Eszerint az atom Z protonból, N neutronból és Z elektronból áll, mérete $\sim 10^{-10}$ m, tömegének túlnyomó része a magban koncentrálódik.

7.4.2. Az atomok vonalas színeképe

A múlt század végén, e század elején, elsősorban Balmer, Ritz és Rydberg spektroszkópiai munkássága nyomán ismertté vált, hogy a hidrogéngáz által kibocsátott, ill. elnyelt fény spektruma (frekvenciákra való eloszlása) ún. *termekbe*, egész számokkal kapcsolatos mennyiségekbe rendezhető. Így pl. a hidrogéngáz látható színeképe a következő képlet érvényes:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(2+n)^2} \right), \quad (7.39)$$

ahol $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ egész szám, $R = 10\,967\,775,9 \text{ m}^{-1}$ egy tapasztalatilag meghatározott konstans, az ún. Rydberg-állandó.

7.5. A Bohr-féle atommodell és korlátai

1913-ban Bohr a hidrogénatom vonalas színeképe tanulmányozása során észrevette, hogy az atom elektronjának impulzusmomentumára és energiájára kirótt két kvantumfeltétel segítségével magyarázni tudja a színekép szerkezetét. Bohr két posztulátuma a következő volt:

a) Az elektron csak meghatározott, kiválasztott pályákon keringhet és, ezeken az ún. stacioner pályákon nem sugároz. A pályákat a **Bohr-féle kvantumfeltétel** határozza meg:

$$m_e v_n r_n = n \hbar, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (7.40)$$

ahol n a lehetséges pályákat számozza le, v_n és r_n jelöli az n -edik pályán keringő m_e tömegű elektron sebességét és a pálya sugarát.

b) Az atom az elektronnak egy E_n energiájú pályáról egy E_m energiájú pályára való átmenete közben fényt sugároz ki (ill. nyel el), amelynek ν frekvenciáját a következő összefüggés határozza meg:

$$E_n - E_m = \hbar \omega = h \nu [= \varepsilon_0(!)]. \quad (7.41)$$

A két posztulátumhoz a következő megfontolásokat lehet fűzni. Az a) kvantumfeltétel (bár ezt Bohr még nem tudhatta) azt jelenti, hogy az elektronhoz tartozó de Broglie hullámhossz éppen egész számszor (n -szer) mérhető fel a körpálya kerületére. A (7.40)-es összefüggés ui. a következő alakba írható át:

$$2 r_n \pi = n \frac{h}{m_e v_n} = n \lambda_n, \quad (7.42)$$

amely éppen azt jelenthetné, hogy stacionárius állóhullámok (elektronhullámok) alakulnak ki az atomban. Másrészt – Ze töltésű magot feltételezve az atom középpontjában – az a) feltételt az erők egyensúlyát kifejező

$$m_e \frac{v_n^2}{r_n} = k \frac{Z e^2}{r_n^2}, \quad (7.43)$$

ahol $k = 1/(4\pi\varepsilon_0)$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{V}^{-1}\text{m}^{-1}$ a dielektromos konstans) képlettel ötvözve, kiszámíthatjuk az n -edik pályán keringő elektron v_n sebességét, ill. a pálya r_n sugarát:

$$v_n = k \frac{Z e^2}{\hbar n}, \quad (7.44)$$

$$r_n = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad (7.45)$$

ahol $a_0 = \hbar^2/(m_e k e^2) = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{m}$ egy állandót, az ún. Boht-sugarat jelöli.

Továbbá kiszámolható az n -dik pályán keringő elektron energiája:

$$E_n = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - k \frac{Z e^2}{r_n} = -\frac{1}{2} \frac{m_e (k Z e^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (7.46)$$

A b) posztulátum segítségével kiszámolhatjuk az $n \rightarrow m$ átmenethez tartozó fény hullámhosszát (λ_{nm} , $n > m$):

$$\begin{aligned} E_n - E_m &= \frac{1}{2} \frac{m_e (k Z e^2)^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = h \nu_{nm} = \frac{h c}{\lambda_{nm}} = \\ &= \frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{1}{4\pi} \frac{m_e}{\hbar^3 c} (k Z e^2)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Ezt a képletet összevetve a vonalas színeképek 7.4.2 fejezetben felírt (7.39) képlettel, láthatjuk a b) hipotézis további erejét: a korábban csak a mérésekből meghatározható

tapasztalati állandót, az R Rydberg-állandót visszavezette korábban megismert fizikai állandókra.

$$R = \frac{1}{4\pi} \frac{m_e}{\hbar^3 c} (ke^2)^2 = 10\,967\,775,9 \text{ m}^{-1}. \quad (7.48)$$

Bár a (7.46)-es képlet nagy pontossággal megadja a hidrogénatom energiaszintjeit, s így spektrumának szerkezetét, a tizenhárom év múlva felfedezett kvantummechanika rávilágított a Bohr-féle atommodell tarthatatlanságára. Az első Bohr-féle posztulátum (az (7.40) egyenlet) szerint az impulzusmomentum értéke $n\hbar$, azaz a hidrogénatom alapállapotában is *van* impulzusmomentuma az elektronnak. Később látni fogjuk, hogy a kvantummechanika és a kísérletek szerint alapállapotban az impulzusmomentum értéke zérus. További hiányossága a Bohr-féle elméletnek, hogy többelektronos rendszerekre nem, vagy csak nagyon nehezen volt általánosítható, de a szolgáltatott energiaspektrum kifejezések pontosságban kívánnivalót hagytak maguk után a (7.46) kifejezés pontosságához viszonyítva. Legfőbb baj azonban a Bohr-féle atommodellel kapcsolatban az, hogy az általa sugallt bolygórendszerhez hasonlatos atomkép teljesen tarthatatlan. A kvantummechanika megmutatta, hogy a pálya (tehát a sebesség és hely) fogalma a mikrovilágban nem értelmezhető, így az atomi elektronok mozgását a bolygók mozgásához hasonlítani nem lehetséges.

8. fejezet

Hullámmechanika

Az előző fejezetből kiderült, hogy

- i) bizonyos fizikai rendszerek energiája, vagy impulzusmomentuma csak meghatározott (diszkrét) értékeket vehet fel [kvantáltság elve];
- ii) a részecske és hullám leírás között nincs elvi különbség: egyazon fizikai rendszer egyszer hullámként, másszor részecskeként mutatkozik meg a körülményektől függően [részecske-hullám – dualizmus elve].

Ezen újonnan feltárt jelenségek a klasszikus fizika egyik ágába sem voltak beilleszthetőek, így szükségszerűen kikényszerítődött a fizika egy új fejezete, amelyet **kvantummechanikának** nevezünk. Schrödinger és Heisenberg volt az a két fizikus, aki – egymástól függetlenül és formailag eltérő módon – 1926-ban matematikai alakban fogalmazta meg a fenti két elvet egyesítő törvényt. A Schrödinger-féle formalizmust *hullámmechanikának*, a Heisenberg alkotta kvantummechanikát *mátrixmechanikának* szoktuk nevezni. (Fizikai szempontból a két formalizmus ekvivalens egymással.)

Elsőként a differenciálegyenleten alapuló és hullámfüggvény fogalmat (és matematikai konstrukciót) használó Schrödinger-féle hullámmechanikával ismerkedünk meg. A mátrixokkal, sajátértékekkel és sajátvektorokkal operáló Heisenberg-féle mátrixmechanikát a későbbiekben fogjuk érinteni.

8.1. Az időtől függő Schrödinger-egyenlet

Schrödinger 1926-ban a fényre vonatkozó hullámegyenlet analógiájára alapozva felállította a nemrelativisztikus részecskék tér- és időbeli mozgását leíró hullámegyenletet. Egy időben és térben tovaterjedő, \mathbf{k} hullámszámmal és ω körfrekvenciával rendelkező síkhullám a következőképp írható fel:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}, \quad (8.1)$$

ahol kihasználtuk a $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ és $\omega = E/\hbar$ összefüggéseket (A egy állandót jelöl).

Mármost a fényre, amely *relativisztikus* „részecskékből” áll (azaz $E = \hbar\omega = pc = \hbar kc$), a körfrekvencia és a hullámszám közti $\omega(\mathbf{k})$ összefüggés, az ún. *diszperziós reláció* a következőképpen írható:

$$\omega(\mathbf{k}) = ck. \quad (8.2)$$

Ezért a

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\omega^2 \Psi, \quad (8.3)$$

$$\Delta \Psi = -k^2 \Psi, \quad (8.4)$$

összefüggéseket behelyettesítve a diszperziós relációba a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \Delta \Psi, \quad (8.5)$$

amely a jól ismert hullámgörvény.

Nemrelativisztikus részecskék alkotta anyagra az $E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} + V$ összefüggés miatt a diszperziós reláció $V = \text{állandó}$

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{2m} k^2 + \frac{1}{\hbar} V \quad (8.6)$$

és ezért a

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega \Psi, \quad (8.7)$$

$$\Delta \Psi = -k^2 \Psi, \quad (8.8)$$

összefüggések miatt a keresett hullámgörvény a következőképpen írható:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V\Psi. \quad (8.9)$$

Ez az **időtől függő Schrödinger-egyenlet**, vagy más néven: az **állapotegyenlet**, amelynek fennállását Schrödinger *tetszőleges* $V(\mathbf{r}, t)$ potenciál esetére posztulálta.

A $\Psi(\mathbf{r}, t)$ **hullámfüggvény** (állapotfüggvény) a szóbanforgó mikrorészecske(rendszer) térbeli jellemzésére szolgál, és *valószínűségi amplitúdó*ként interpretáljuk. Eszerint annak valószínűsége, hogy a rendszer az \mathbf{r} körüli dv intervallumban található: $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dv$. Mivel a rendszer a térben valahol biztosan megtalálható, a hullámfüggvény abszolút érték négyzetének a teljes térre vett integrálja egységségi értéket kell felvegyen,

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dv = 1. \quad (8.10)$$

Azt mondjuk, hogy a hullámfüggvény *normálható*.

Jóllehet a Schrödinger-egyenlet formális analógiára épült posztulátum, mégis, a felfedezése óta eltelt több mint fél évszázad tudományos tapasztalata bebizonyította, hogy az időtől függő Schrödinger-egyenlet az anyagi világ alapvető axiómája. Pontosan írja le a nemrelativisztikus, sok részecskéből álló mikrorendszerek (atomok, molekulák, atommagok, szilárd testek) állapotát, és egyben magába foglalja a makroszkopikus világban érvényes Newton-i egyenleteket is. Az időtől függő Schrödinger-egyenlet a mikroszkopikus anyagi világ olyan alapvető mozgásegyenlete, amelyből – elvben – a mikroobjektum minden lényeges fizikai tulajdonsága kiszámolható, meghatározható. 1926-ban történt felfedezése óta számítjuk a kvantummechanika születését.

8.2. Az időtől független (stacionárius) Schrödinger-egyenlet

Időtől független erőter $[V \neq V(t)]$ esetén megkísérelhetjük a Ψ hullámfüggvényt változóiban szeparált alakban felírni:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot \Theta(t). \quad (8.11)$$

Ezt (13)-ba helyettesítve, átrendezéssel olyan egyenletet kapunk, amely egyik oldalán csupán t -től, másik oldalán csupán \mathbf{r} -től függő mennyiségek állnak:

$$i\hbar \frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \Delta\psi + V(\mathbf{r}) = E. \quad (8.12)$$

Ez természetesen csak úgy lehetséges, ha a bal- és a jobboldal egy idő- és térváltozótól független állandó, amelyet E -vel jelöltünk.

Így tehát két egyenletet kaptunk az állapotfüggvény idő- és térbeli viselkedésének meghatározására:

$$\frac{d}{dt}\Theta = -i\hbar^{-1}E\Theta, \quad (8.13)$$

amely megoldását azonnal felírhatjuk:

$$\Theta = \exp[-iEt/\hbar] = \exp[-i\omega t]; \quad (8.14)$$

a másik egyenlet a hullámfüggvény térszerű részét határozza meg,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi, \quad (8.15)$$

a megfelelő *határfeltételekkel* kiegészítve.

Ez utóbbi egyenlet az **időtől független Schrödinger egyenlet**, más néven: **stacionárius Schrödinger-egyenlet**, vagy röviden: **Schrödinger-egyenlet**.

A teljes megoldás a

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (8.16)$$

alakban írható.

A valószínűségi interpretáció következményeként a hullámfüggvény a normálhatóságon kívül további, ún. *regularitási feltételeket* kell kielégítsen:

1. ψ folytonos függvény kell legyen;
2. ψ egyértékű kell legyen;
3. ψ véges értékű kell legyen (ez a normálhatósággal kapcsolatos feltétel).

A felsorolt feltételeknek eleget tevő függvényeket *reguláris függvényeknek* nevezzük.

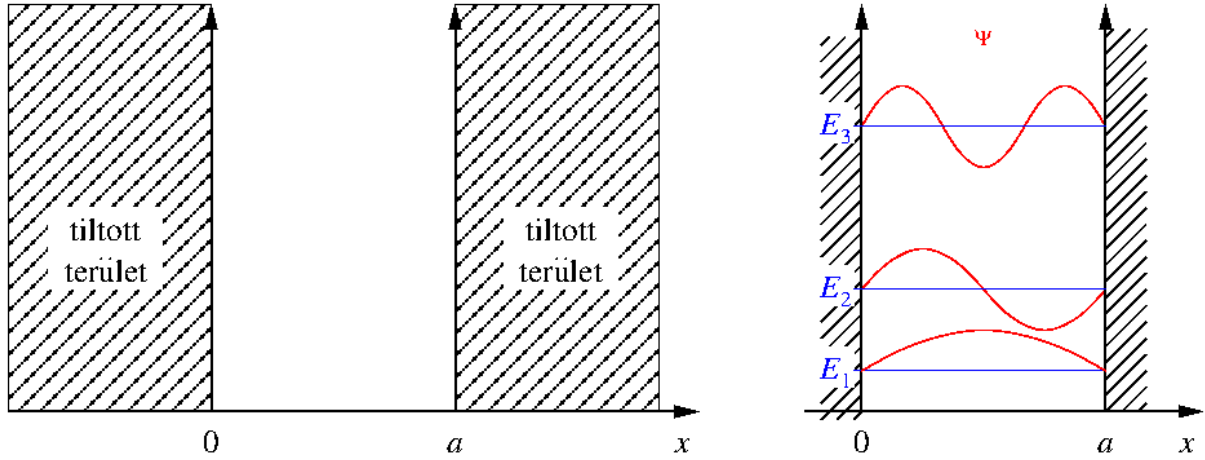
A fent megfogalmazott regularitási feltételek általában a (8.15) Schrödinger-egyenletben szereplő E konstansnak csak bizonyos értékei mellett teljesülnek. Maga az E konstans energia dimenziójú mennyiség s így kézenfekvő a rendszer energiájával azonosítani. (Konkrét számítási eredményeknek a kísérletileg mért összenergia értékekkel való összehasonlítása bebizonyította, hogy ez így is van.) A regularitási feltételek által megszabott különböző E_1, E_2, \dots értékek a mikrorendszer lehetséges (kvantált) energia értékeit jelentik, a hozzájuk tartozó ψ_1, ψ_2, \dots megoldások pedig a mikrorendszer állapotát jelölik. A (8.15) egyenlet a matematikában jól ismert sajátérték-egyenletnek felel meg; az E_n mennyiségeket a *sajátértékeknek*, a ψ_n megoldásokat pedig *sajátfüggvényeknek* nevezzük.

A Schrödinger-egyenlet jelentősége felbecsülhetetlen. Egész iparágak alapultak olyan mikroszkopikus objektumokra, mikrorendszerekre, amelyek fizikai tulajdonságait a (8.15) egyenlet segítségével lehet feltárni. Így pl. a szilárd testek belső szerkezete, a vékonyrétegek, a félvezetők tulajdonságai, stb. a Schrödinger-egyenlet megoldása révén tanulmányozhatók. Ezen objektumok képezik az alapját többek közt a modern híradástechnika-iparnak, vagy a számítógép-iparnak. A vegyipar, a gyógyszergyártás, az atomenergiatermelés inherens alapját olyan mikrorendszerek (atomok, molekulák, vegyületek és atommagok) képezik, amelyek tulajdonságait kizárólag a Schrödinger-egyenlet segítségével ismerhetjük meg egzaktul.

8.3. A Schrödinger-egyenlet megoldása néhány egyszerű problémára

8.3.1. Részecske egydimenziós potenciáldobozban

Tekintsünk egy mindkét oldalán lezárt vízszintes csövet (ld. 8.1 ábra), amelyben egy m tömegű részecske (pl. golyó, vagy elektron) súrlódásmentesen mozoghat. A részecske potenciális energiája a csőben nulla, az áthatolhatatlan oldalfalak pedig végtelen potenciális



8.1. ábra. Egydimenziós végtelen mély potenciálgödör. Jobbra, az energianívók és a sajátállapotok szemléltetése.

energiafalat jelentenek számára. Az ilyen idealizált rendszer számára a potenciálfüggvény az ábrán látható dobozhoz hasonló alakkal rendelkezik és ezért ezt a modellt egydimenziós potenciáldoboz modellnek nevezzük. A potenciált tehát a következő alakban írhatjuk fel:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{ha } 0 \leq x \leq L, \\ \infty & \text{máskülönben.} \end{cases} \quad (8.17)$$

Írjuk fel a (8.15) alatti Schrödinger-egyenletet a problémára (azaz, az m tömegű részecskének a fenti egydimenziós potenciálban való mozgásának, ill. lehetséges állapotainak leírására):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (8.18)$$

a megfelelő két határfeltétellel, amelyek most a folytonosság követelménye szerint a következőképpen írhatók:

$$\psi(0) = \psi(L) = 0. \quad (8.19)$$

Bevezetve a $k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \geq 0$ hullámszám mennyiséget, a Schrödinger-egyenlet a következő egyszerű formában írható:

$$\psi''(x) = -k^2 \psi(x) \quad (8.20)$$

ahol $0 \leq x \leq L$. Ennek megoldása

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad (8.21)$$

két (integrációs) állandót tartalmaz. Kihasználva az origóbeli folytonosságot $\psi(0) = 0$, kapjuk:

$$A = 0 \quad (8.22)$$

Azaz a megoldás a következő alakot veheti fel:

$$\psi(x) = B \sin kx. \quad (8.23)$$

Az $x = L$ -beli folytonosság ezért csak úgy biztosítható, ha

$$B \sin kL = 0 \quad (8.24)$$

amiből:

$$kL = n\pi \quad (8.25)$$

azaz az energiával kapcsolatos k hullámszám nem vehet fel tetszőleges értéket, hanem csak k_n lehet:

$$k_n = n \frac{\pi}{L} \quad (8.26)$$

Amiből az energia:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \equiv E_1 n^2. \quad (8.27)$$

Azt kaptuk, hogy az energia csak E_1 egész-számú többszöröse lehet. Az $n + 1$ kvantumszámmal jellemzett nívóról az n -dik nívóra történő átmenet esetén a felszabaduló energia

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1)E_1. \quad (8.28)$$

Mármost, amennyiben a szóbanforgó test makroszkópikus tömeggel rendelkezik, pl. $m = 10^{-3}$ [kg], és a potenciáldoboznak (csőnek) is makroszkópikus mérete van, pl. $L = 10^{-2}$ [m], akkor $E_1 \approx 4.4 \times 10^{-60}$ [J]. Az energiának ilyen kis adagokban történő változása természetesen mérhetetlen és a megfigyelő számára folytonosnak tűnik. Atomi méretek esetén azonban a kvantáltság már feltűnő, és figyelembe veendő. Tekintsünk ui. egy elektront $m = 9 \times 10^{-31}$ [kg] egy atomi méretű potenciáldobozban $L = 10^{-9}$ [m]. Ekkor $E_1 = 2 \times 10^{-19}$ [J] = 1,3 [eV]. Elektronvoltnyi energia megváltozásokat viszont (elektronok esetén) már könnyen lehet mérni, s ezáltal észlelni a bezárt elektron energiaállapotainak kvantált voltát.

A kapott eredményt más szempontból is megvizsgálhatjuk. Kérdezhetjük ui. azt, hogy milyen magas E_n energianívóra kell gerjeszteni egy potenciáldobozba zárt tömeget ahhoz, hogy észlelhető (mérhető) energiaváltozás történjen. A $\Delta E = E_n - E_1 = (n^2 - 1)E_1$ képletből kiderül, hogy makroszkópikus méretek esetén 10^{-7} [J] energia jó pontossággal mérhető $n \approx 10^{27}$, míg mikroszkópikus objektumok esetén (elektronvolt mérhető) a korábbi összefüggés alapján látjuk, hogy már kis kvantumszámok ($n = 2, 3, \dots$) is szerephez jutnak. (A kvantumosság „kézzelfogható”).

Első kvantummechanikai eredményünk kapcsán további megállapításokat is tehetünk.

1. A vizsgált rendszernek nincs zérus energiájú állapota. Mivel a potenciális energia zérus, a teljes energia tisztán a kinetikus (mozgási) energiával egyenő. A rendszer természetes állapota a mozgás. $n = 0$ kvantumszám kizárandó, mivel ez $\psi \equiv 0$ megoldást jelentené, ami viszont azt jelentené, hogy nincs részecske a megengedett térintervallumban.
2. A $k_n L = n\pi$ képletből következik, hogy $L = \frac{n\pi}{k_n} = n \frac{\lambda_n}{2}$ ($\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n}$ a de Broglie-hullámhossz), azaz a részecske számára rendelkezésre álló intervallum a részecske de Broglie-felhullámhosszának egész számú többszöröse. (Ld. a 8.1 ábrát, és vö. a Bohr-posztulátummal kapcsolatos megállapításokkal.)

Jóllehet a Schrödinger-egyenlet által szolgáltatott energiaállapotokat eléggé részletesen elemeztük, a probléma teljes megoldását még nem végeztük el. Hátra van még a hullámfüggvény meghatározása, ill. a benne szereplő B konstans rögzítése. Ezt a normáltsági tulajdonság felhasználásával tudjuk meghatározni:

$$1 = \int |\psi_n|^2 dv = \int_0^L B^2 \sin^2 k_n x dx,$$

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (8.29)$$

Tehát a potenciáldobozba zárt részecske hullámfüggvénye és lehetséges energiakészlete (azaz az egydimenziós potenciáldoboz probléma teljes megoldása) a következő (8.1 ábra):

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad (8.30)$$

ahol

$$k_n = \frac{\pi}{L} n, \quad (8.31)$$

emellett:

$$E_n = E_1 n^2,$$

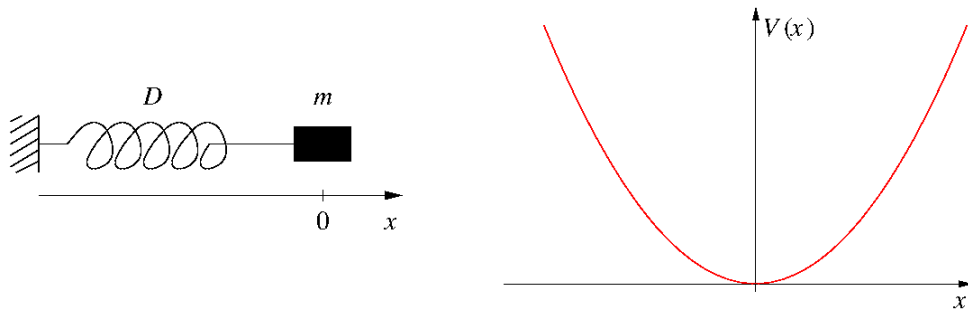
$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (8.32)$$

$n = 1, 2, \dots \infty$.

8.3.2. Lineáris harmonikus oszcillátor

A klasszikus fizikából tudjuk, hogy lineáris harmonikus rezgőmozgást azok a testek végeznek, amelyekre az x kitéréssel arányos, de azzal ellentétes irányú erő hat.

$$F = -Dx = -\text{grad}V \rightarrow V(x) = \frac{1}{2}Dx^2. \quad (8.33)$$



8.2. ábra. Klasszikus lineáris oszcillátor és a potenciál alakja.

Itt D jelöli az ún. *direkciós erőt*, $V(x)$ pedig a részecske potenciális energiája. (Lásd a 8.2 ábrát.)

Newton II. törvényét használva felírjuk a részecske mozgásegyenletét és megoldását

$$F = -Dx = m\ddot{x}$$

$$x(t) = A \sin \sqrt{\frac{D}{m}}(t - t_0), \quad (8.34)$$

amely két integrációs állandót tartalmaz (a mozgás A maximális amplitudóját és t_0 kezdő időpillanatát, amelyet nullának veszünk). A továbbiakban használni fogjuk a

$$\sqrt{\frac{D}{m}} = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi\nu = \omega \quad (8.35)$$

összefüggésekkel bevezetett τ = periódus idő, $\nu = \frac{1}{\tau}$ frekvencia, és ω = körfrekvencia (v. szögsebesség) mennyiségeket. A direkciós erő a körfrekvencia és a tömeg függvénye: $D = m\omega^2$.

Mármost – viszonyítási alapként – érdemes áttekinteni a klasszikus fizikában tanult energiaviszonyokat (ld. a 8.2 ábrát is):

- *potenciál*: $V = \frac{1}{2}Dx^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sin^2 \omega t$.
- *kinetikus energia*: $T = \frac{1}{2}m\dot{x}^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t$
- *teljes energia*: $E = T + V = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = \text{állandó}$

A harmonikus rezgőmozgást végző test teljes energiája állandó (energiamegmaradás), és csakis a maximális kitéréstől függ (ω -t az erőtvény és a tömeg rögzíti). A maximális kitérés viszont tetszőleges lehet, így a teljes energia is tetszőleges értéket vehet fel, *folytonosan* változhat.

A **kvantummechanikai** tárgyalás szerint ezzel szemben látni fogjuk, hogy a részecske energiája most sem lehet tetszőleges, hanem csak bizonyos értékeket vehet fel, csak adagokban, kvantumokban változhat. Tekintsük a lineáris harmonikus oszcillátor problémára vonatkozó Schrödinger-egyenletet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x). \quad (8.36)$$

Bevezetve a

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \eta = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (8.37)$$

jelöléseket, a Schrödinger-egyenlet a következő alakban írható:

$$\psi'' + (\eta - \xi^2)\psi = 0. \quad (8.38)$$

A megoldást az ún. *Sommerfeld-féle polinom módszerrel* fogjuk előállítani, amely két lépésből áll. Először megoldjuk az egyenletet $\xi \rightarrow \pm\infty$ határesetben:

$$\psi_a'' = \xi^2 \psi_a \rightarrow \psi_a = e^{-\xi^2/2}. \quad (8.39)$$

(Visszahelyettesítéssel meggyőződhetünk róla, hogy $\xi \rightarrow \pm\infty$ határesetben a ψ_a megoldás kielégíti a differenciálegyenletet.)

Második lépésként az általános megoldást ezen aszimptotikus megoldás és egy polinom szorzataként keressük:

$$\psi = u(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad u(\xi) = \sum_{r=0}^{\infty} c_r \xi^r \quad (8.40)$$

E feltételezett megoldásnak a Schrödinger-egyenletbe való helyettesítése és $e^{-\xi^2/2}$ -vel történő egyszerűsítés után az

$$u'' - 2\xi u' + (\eta - 1)u = 0 \quad (8.41)$$

egyenletet kapjuk az $u(\xi)$ polinom meghatározására. Így szükségünk lesz az $u(\xi)$ polinom első és második deriváltjára:

$$\begin{aligned} u' &= \sum_{r=1}^{\infty} r c_r \xi^{r-1} = \sum_{r=0}^{\infty} r c_r \xi^{r-1}, \\ u'' &= \sum_{r=2}^{\infty} r(r-1) c_r \xi^{r-2} = \sum_{r=0}^{\infty} (r+2)(r+1) c_{r+2} \xi^r. \end{aligned} \quad (8.42)$$

Behelyettesítés után kapjuk:

$$\sum_{r=0}^{\infty} [(r+2)(r+1)c_{r+2} - 2rc_r + (\eta-1)c_r] \xi^r = 0. \quad (8.43)$$

Ez az egyenlet csak akkor teljesülhet, ha a szögletes zárójelben álló kifejezés r minden értékére zérus, amelyből egy rekurziós összefüggést kapunk az ismeretlen polinom együtthatóinak kiszámítására:

$$c_{r+2} = \frac{2r+1-\eta}{(r+1)(r+2)} c_r. \quad (8.44)$$

Vizsgáljuk meg, hogy e rekurziós összefüggés r nagy értékeire (azaz ξ magas hatványaira) milyen függvény hatványsorát állítja elő!

$$r \rightarrow \infty \quad c_{r+2} \sim \frac{2}{r} c_r, \quad (8.45)$$

ez viszont az e^{ξ^2} függvény hatványsorára jellemző rekurzió. Amennyiben tehát az $u(\xi)$ polinom hatványsora végtelen számú tagot tartalmazna, a teljes megoldás nem lenne reguláris. ($\psi \rightarrow e^{\xi^2/2}$ lenne $\xi \rightarrow \infty$ esetén.) Így a polinom szükségképpen véges fokszerű kell legyen. Azaz, kell létezzen egy maximális n fokszám, amelyre $c_n \neq 0$, viszont az összes többi $c_{n+2} = c_{n+4} = \dots = 0$. Ez csak úgy lehetséges, ha a rekurziós formula számlálója $r = n$ esetén zérussá válik, azaz

$$2n+1 = \eta \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \rightarrow E \equiv E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad (8.46)$$

ahol $n = 0, 1, 2, \dots$

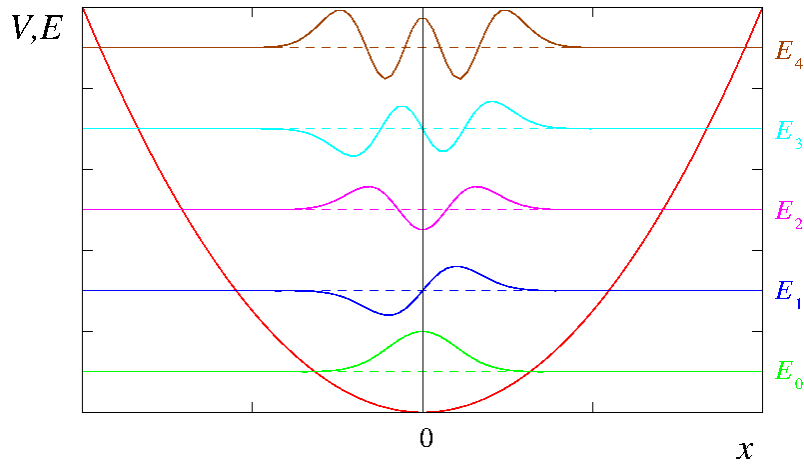
Azt az ismerős eredményt kaptuk, hogy a harmonikus oszcillátor potenciálban mozgó részecske teljes energiája a kvantummechanika szerint nem lehet tetszőleges, hanem csak bizonyos, az n kvantumszámokkal jellemzett értékeket vehet fel. Ezért az energia változása sem lehet folytonos, hanem csak $\hbar\omega$ adagok (kvantumok) többszöröseként történhet. Ezen kívül azt a (szintén ismerős) jelenséget vehetjük észre a fenti képletben, hogy a legmélyebb energiaszint nem zérus, azaz a harmonikus oszcillátor potenciálban nem alakul ki abszolút nyugalom, a részecske még alapállapotban is rendelkezik (ún. *zérusponti*) energiával.

A lineáris harmonikus oszcillátor probléma teljes hullámfüggvénye az eddigiek alapján a következőképpen írható:

$$\psi_n(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} u_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (8.47)$$

ahol $u_n(\xi)$ a fenti rekurziós formulából előállítható ún. Hermite-féle (az $e^{-\xi^2}$ súlyfüggvényre nézve ortogonális és normált) polinomokkal arányos, melynek első néhány tagja a következő ($N_n^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}/2^n n!$):

$$\begin{aligned} u_0(\xi) &= N_0, \\ u_1(\xi) &= N_1 2\xi, \\ u_2(\xi) &= N_2 2(2\xi^2 - 1). \end{aligned} \quad (8.48)$$



8.3. ábra. Klasszikus lineáris oszcillátor sajátenergiái és sajátfüggvényei. A sajátfüggvények nincsenek normálva.

A kétatomos molekulák rezgési (vibrációs) színeképét harmonikus erők jelenlétével magyarázhatjuk meg. A fenti energiaképlet alapján ugyanis az n -dik energiaszintről az $n - 1$ -edikre való legerjesztődés esetén a molekula

$$h\nu = E_n - E_{n-1} = \hbar\omega \quad (8.49)$$

energiájú és $\nu = \frac{1}{2\pi}\omega$ frekvenciájú fotont sugároz ki. A színekép egymástól ugyancsak $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}}$ távolságra levő vonalakból áll, s ez teljes mértékben megegyezik a tapasztalattal. A fenti megfontolásból következtetést vonhatunk le a molekula atomjai között ható harmonikus erő (a D direkciós erő) nagyságára is, amennyiben ismerjük tömegüket. Sósav (HCl) esetén pl. a kísérleti tapasztalatok szerint $\nu = 8,65 \times 10^{13} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (ami $\sim 0,3 \text{ eV}$ energiájú és $\lambda \sim 35000\text{\AA}$ hullámhosszal rendelkező fotonnak felel meg) s ebből, valamint a más mérésekből ismert (redukált) tömeg felhasználásával $D = 0,48 \text{ [N/cm]}$ nagyságúnak adódik.

9. fejezet

A kvantummechanika matematikai és fizikai alapjai

Az előző fejezetben már láttuk, hogy Schrödinger hullámegyenlete képes a mikrofizikai objektumok energiaállapotaiban jelentkező kvantumos (diszkrét) jelenségeket is magyarázni. Röviden megemlítettük azt is, hogy a stacionárius Schrödinger-egyenlet a matematikában már régóta ismert ún. sajátérték-egyenletnek felel meg.

A fizikai mennyiségek értékének kvantumos, diszkrét változása ismeretlen volt a klasszikus fizikában, ezért ott a fizikai mennyiségeket folytonos, differenciálható függvényekkel írtuk le. A kisméretű mikroobjektumok vizsgálata megmutatta azonban, hogy a természetben a fizikai mennyiségek egyrészt folytonos, másrészt diszkrét értékkészlettel rendelkeznek, ezért a nekik megfelelő matematikai konstrukcióknak tükrözni kell e fontos tényt.

9.1. Operátorok és reguláris függvények

Dirac volt az, aki elsőként ismerte fel teljes általánosságban, hogy a **fizikai mennyiségek** matematikai reprezentánsai nem a klasszikus fizika szokásos függvényei, hanem bizonyos **operátorok**, amelyek a **fizikai állapotot** reprezentáló **reguláris függvények** terén, vagy más néven, a **Hilbert-téren** hatnak. Az a tér, amelyen az \hat{O} operátor hat, az illető operátor \mathcal{D}_O értelmezési tartománya.

- Egy f függvény számhoz (x) számot (y) rendel: $y = f(x)$. Példa: $0 = \sin \pi$.
- Egy \hat{O} operátor függvényhez (f) függvényt (g) rendel: $g(x) = \hat{O}f(x)$. Példák: $g(x) = \frac{d}{dx}f(x)$, $g(x) = \sqrt{f(x)}$, stb.

Az operátorok a függvényekhez képest az absztrakció magasabb fokát képviselik, ezért nyilván sokkal gazdagabb lehetőséget kínálnak az elméleti leírás számára.

A fizikai mennyiségeket leíró (reprezentáló) **operátorok** nem lehetnek tetszőlegesek.

Az anyagi részecskékhez rendelt valószínűségi hullámok interferenciára való képessége (ld. például Davison-Germer kísérlet) vezetett el a szuperpozíció elv felállításához, amely kimondja, hogy két különböző állapot összege, szuperpozíciója is egy lehetséges állapot (azaz a Schrödinger-egyenletnek megoldása). Ahhoz, hogy a *szuperpozíció elve* teljesülhessen, szükséges az, hogy a fizikai mennyiségeket reprezentáló operátorok *lineárisak* legyenek. Egy \hat{O} operátor lineáris, ha a következő tulajdonságokkal rendelkezik ($\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{D}_O$):

$$\hat{O}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{O}\psi_1 + \hat{O}\psi_2, \quad (9.1)$$

és

$$\hat{O}(k\psi_1) = k(\hat{O}\psi_1), \quad (9.2)$$

ahol k egy tetszőleges (komplex) számot jelent.

Láthatjuk tehát, hogy pl. a négyzetgyök vonás ($\sqrt{}$), vagy az abszolútérték képzés ($||$) nem jöhet szóba, mint fizikai mennyiséget reprezentáló operátor.

Lineáris operátorok *összegét* a következő összefüggés értelmezi ($\psi \in \mathcal{D}_{O_1}, \mathcal{D}_{O_2}$):

$$(\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\psi = \hat{O}_1\psi + \hat{O}_2\psi. \quad (9.3)$$

Lineáris operátorok *szorzata* pedig az operátorok egymás után való alkalmazását jelenti ($\psi \in \mathcal{D}_{O_2}, O_2\psi \in \mathcal{D}_{O_1}$):

$$\hat{O}_1\hat{O}_2\psi = \hat{O}_1(\hat{O}_2\psi) \equiv \hat{O}_1g, \quad \text{ahol } g = \hat{O}_2\psi. \quad (9.4)$$

(Így könnyen előfordulhat, hogy $\hat{O}_1\hat{O}_2\psi$ létezik, de $\hat{O}_2\hat{O}_1\psi$ már nem!)

Operátor négyzet az $\hat{O}^2 = \hat{O}\hat{O}$ összefüggést jelenti.

Különösen fontosak az olyan függvények, amelyeket a lineáris operátorok, az adott függvényt számszorosába viszik át:

$$\hat{O}\psi = k\psi, \quad k = \text{konstans}. \quad (9.5)$$

Az ilyen egyenletet az operátor *sajátérték-egyenletének* nevezzük, ψ -t az operátor *sajátfüggvényének*, k -t pedig a operátor *sajátértékének*. Az \hat{O} operátor összes sajátértékét *spektrumnak* nevezzük.

A Schrödinger-egyenlet is egy speciális operátor egyenlet, az energia fizikai mennyiséghez rendelt \hat{H} operátor sajátérték-egyenlete:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (9.6)$$

Alkossuk meg az energia \hat{H} operátorát egydimenziós mozgás esetére! Legyen az x irányú *impulzus* fizikai mennyiséghez tartozó operátor

$$\hat{p}_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (9.7)$$

azaz az x -szel való deriválás.

Az x irányú *elmozdulás (koordináta)* fizikai mennyiséghez tartozó operátor pedig legyen az x szerinti szorzás

$$\hat{x} \rightarrow x \cdot , \quad (9.8)$$

amiből azonnal következik, hogy a csupán koordinátákat tartalmazó *potenciál* fizikai mennyiséghez szintén a vele való szorzást rendeljük:

$$\hat{V}(x) \rightarrow V(x) \cdot . \quad (9.9)$$

Az *energia* fizikai mennyiséghez rendelt operátort ezek után könnyen felírhatjuk:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}(x) \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (9.10)$$

és így a fenti operátoregyenlet

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V\psi = E\psi \quad (9.11)$$

valóban a (8.9) alatti Schrödinger-egyenletet adja egydimenziós mozgás esetén.

A fizikai mennyiségeket leíró (reprezentáló) operátorok természetesen nem tetszőleges függvényekre hatnak, hanem – az előző fejezettel összhangban – csak olyan függvényekre, amelyek fizikai állapotot jelenthetnek s így a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- egyértékűek,
- folytonosak, és
- normálhatók (korlátosak).

Ezen tulajdonságokkal rendelkező függvényeket **reguláris függvények**nek nevezzük. A reguláris függvények összessége **Hilbert-teret** alkot.

A reguláris függvényekkel végzett számítások során gyakran szerepel két függvény szorzatának integrálja. A jelölések egyszerűsítése érdekében bevezetjük a *skalárszorzat* fogalmát a következő definícióval:

$$\langle f_i | f_k \rangle \equiv \int f_i^* f_k dv, \quad (9.12)$$

ahol az integrálás a függvényváltozók teljes értelmezési tartományára vonatkozik. Amint látjuk, a skalárszorzat olyan művelet, amely két függvényhez egy (komplex) számot rendel.

A skalárszorzat tulajdonságai a következők:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | \psi_2 + \psi_3 \rangle &= \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle \\
\langle \psi_1 | 0 \rangle &= 0, \\
\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*, \\
\langle k \psi_1 | \psi_2 \rangle &= k^* \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle,
\end{aligned} \tag{9.13}$$

ahol k egy tetszőleges (komplex) számot jelöl. Ezek a műveletek a vektorok skaláris szorzási szabályaira emlékeztetnek, ezért a skalárszorzat két elemét a *bra* ($\langle \mid$) és *ket* ($\mid \rangle$) részt célszerű egy absztrakt duális vektortér elemeinek tekinteni. [A *bra* és *ket* elnevezést Dirac vezette be az angol *bracket* (zárójel) szó felbontásával.] Így beszélhetünk két függvény *ortogonalitásáról*, amennyiben $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$.

Visszatérvén az operátorok sajátérték spektrumához, megjegyezzük, hogy van *folytonos* és *diszkrét* spektrum. Folytonos spektruma van pl. a differenciálás operátornak ($\hat{O} \equiv \frac{d}{dx}$), ui. ennek sajátérték-egyenlete a következő:

$$\frac{d}{dx} \psi = k \psi, \tag{9.14}$$

amelynek megoldása

$$\psi = A e^{kx}, \tag{9.15}$$

amelyből viszont a korlátosság regularitási követelmény miatt $k = \pm i|k|$ következik. A differenciálás operátor sajátértékeit az összes imaginárius szám képezi, sajátfüggvényei pedig $\psi = A e^{\pm i|k|x}$ alakúak.

Diszkrét spektrummal rendelkezik az energiaoperátoron kívül pl. a tükrözés (paritás) operátora, amelynek definíciója a következő: $\hat{P}f(x) = f(-x)$. Sajátérték egyenlete:

$$\hat{P}f(x) = kf(x) = f(-x). \tag{9.16}$$

Alkalmazzuk \hat{P} -t még egyszer:

$$\hat{P}^2 f(x) = k^2 f(x) = f(x), \tag{9.17}$$

azaz $k^2 = 1$, amiből viszont $k = \pm 1$ következik. Tehát a paritás operátor sajátértéke a $+1$ vagy -1 lehet. A paritás operátor sajátfüggvényeit az összes páros ill. páratlan függvény képezi.

Bevezetjük az \hat{O}^+ *adjungált* operátor fogalmát a következő definícióval:

$$\langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle = \langle \hat{O}^+ \psi_1 | \psi_2 \rangle, \tag{9.18}$$

ahol $\psi_2 \in \mathcal{D}_O$, $\psi_1 \in \mathcal{D}_{O^+}$, és általában $\mathcal{D}_O \neq \mathcal{D}_{O^+}$. Az olyan operátort, amelyre

$$\hat{O} = \hat{O}^+ \quad \text{és} \quad \mathcal{D}_O = \mathcal{D}_{O^+}, \tag{9.19}$$

önadjungált operátornak nevezzük.

A fizikában különlegesen fontosak az olyan operátorok, amelyekre

$$\langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle = \langle \hat{O} \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (9.20)$$

érvényes minden ψ_1 és $\psi_2 \in \mathcal{D}_O$ elemre. Ezek a **hermitikus** (v. szimmetrikus, ld. később) operátorok.

Az önadjungált operátorok természetesen hermitikusak is, viszont nem minden hermitikus operátor önadjungált is egyben. Ilyen pl. az impulzus operátor, amely hermitikus, de nem önadjungált a végpontokban eltűnő függvények terén [mivel a p^+ operátor terét választhatjuk bővebbre is (ld. később)].

9.1. Tétel *A hermitikus operátorok alkalmasak fizikai mennyiségek reprezentálására (leírására, ábrázolására), mivel ezek valós sajátértékkel rendelkeznek.*

Bizonyítás. Egyrészt

$$\langle \varphi | \hat{O} \varphi \rangle = \langle \varphi | k \varphi \rangle = k \langle \varphi | \varphi \rangle, \quad (9.21)$$

másrészt

$$\langle \varphi | \hat{O} \varphi \rangle = \langle \hat{O} \varphi | \varphi \rangle = \langle k \varphi | \varphi \rangle = k^* \langle \varphi | \varphi \rangle, \quad (9.22)$$

amiből $k = k^*$ következik. \square

Megjegyezzük továbbá, hogy *a szorzat operátor adjungáltja* (a definícióból következően) előállítható a tényező operátorok adjungáltjainak fordított sorrendben történő alkalmazásával:

$$(\hat{O}_1 \hat{O}_2)^+ = \hat{O}_2^+ \hat{O}_1^+. \quad (9.23)$$

A továbbiakban a fizikai mennyiségeket kizárólag *lineáris hermitikus operátorokkal* fogjuk jelölni, ezért a „kalap” ^ megkülönböztető jelet nem fogjuk alkalmazni.

9.2. A Hilbert tér

A \mathcal{H} Hilbert tér olyan ∞ -dimenziós vektortér, amelyben az összes elemnek van véges hossza (normája). A tér elemei az f vektorok, amelyeken alábbi műveletek vannak értelmezve:

1. Skalárral való szorzás: ha $f \in \mathcal{H}$, és $\lambda \in \mathcal{C}$, akkor $\lambda f \in \mathcal{H}$.
2. Összeadás: ha f_1 és $f_2 \in \mathcal{H}$, akkor $f_1 + f_2 \in \mathcal{H}$.

Az 1. és 2. tulajdonságból következik, hogy két \mathcal{H} -beli elem lineárkombinációja is \mathcal{H} -beli elem: $f = \sum_i c_i f_i \in \mathcal{H}$.

3. Értelmezett az elemek közötti "belső szorzat", vagy skalárszorzat:

$$\langle f|g\rangle, \quad \text{ahol } f, g \in \mathcal{H}, \quad (9.24)$$

amely a \mathcal{H} –beli elemeket a \mathcal{C} komplex számok halmazába képezi le. A skalárszorzat a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

- (a) $\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^*$, ahol $*$ komplex konjugálást jelent;
- (b) $\langle \lambda_1 f|\lambda_2 g\rangle = \lambda_1^* \lambda_2 \langle f|g\rangle$
- (c) $\langle f_1 + f_2|g\rangle = \langle f_1|g\rangle + \langle f_2|g\rangle$ és $\langle f|g_1 + g_2\rangle = \langle f|g_1\rangle + \langle f|g_2\rangle$.
- (d) $|\langle f|g\rangle|^2 \leq \langle f|f\rangle \langle g|g\rangle$, Schwarz-egyenlőtlenség.

Az 3. tulajdonság alapján definiálható egy "hossz" (vagy *norma*): $\|f\|^2 = \langle f|f\rangle$, és az *ortogonalitás*: $f \perp g$, ha $\langle f|g\rangle = 0$. Az $\{f_i\}$ függvényrendszer *ortonormált*, ha $\langle f_i|f_j\rangle = \delta_{ij}$.

A Hilbert-tér eddigi tulajdonságai hasonlítanak az \mathcal{E}_n véges dimenziós Euklidészi vektortér tulajdonságaihoz. Az eltérés a következő tulajdonságban van:

4. Egy $\{f_i\}$ vektorsorozat **teljes**, ha bármely $f \in \mathcal{H}$ lineárkombinációként írható fel vele, azaz

$$f = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f_i, \quad f_i \in \mathcal{H}, \quad c_i \in \mathcal{C}. \quad (9.25)$$

A *Riesz-Fischer tétel* az, amely bizonyítja, hogy a fenti összegzés konvergens, azaz a \mathcal{H} –tér teljes. A teljesség megfogalmazásának egy másik módja a következő. Tekintsünk egy vektorsorozatot (Cauchy-sorozat): f_1, f_2, \dots . Tegyük fel, hogy minden $\epsilon > 0$ –ra találhatunk egy l –et úgy, hogy bármely véges m –re $\|f_{l+m} - f_l\| < \epsilon$. E sorozat konvergenciáját bizonyítja a Riesz-Fischer tétel, amelyet illetően a matematikai szakirodalomra utalunk (pl. Szőkefalvi-Nagy: Funkcionálanalízis). Népszerűen megfogalmazva: a tétel a végtelen dimenziós Hilbert-tér teljességét bizonyítja, azaz azt, hogy a végtelen dimenziós térben kiválasztható egy végtelen elemből álló sorozat (*bázis*), amely szerint a tér bármely eleme kifejezhető.

Az absztrakt Hilbert-tér egy speciális realizációja (modellje) az \mathcal{L}_2 –tér, azaz a *négyzetesen integrálható, komplex értékű függvények tere*, ahol a norma véges:

$$\|f\|^2 = \langle f|f\rangle = \int f^*(x) f(x) dx < \infty. \quad (9.26)$$

Itt x bárhány változót jelölhet, és az integrálás az f függvény teljes értelmezési tartományára kiterjesztendő.

Arról, hogy az \mathcal{L}_2 –tér Hilbert tér, úgy győződhetünk meg, hogy belátjuk sorban az 1-4. tulajdonságok érvényességét a négyzetesen integrálható függvények körében is.

9.3. Operátorokkal és reguláris függvényekkel kapcsolatos tételek

9.2. Tétel *Különböző sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények ortogonálisak egymásra.*

Bizonyítás. Legyen

$$\begin{aligned} O\varphi_m &= k_m\varphi_m \\ O\varphi_n &= k_n\varphi_n, \end{aligned} \tag{9.27}$$

és $k_m \neq k_n$ és az általánosság megőrzése mellett $k_n \neq 0$. Ekkor

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \frac{1}{k_n} \langle \varphi_m | O\varphi_n \rangle = \frac{1}{k_n} \langle O\varphi_m | \varphi_n \rangle = \frac{k_m}{k_n} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle, \tag{9.28}$$

amiből következik, hogy

$$(k_n - k_m) \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = 0, \tag{9.29}$$

s mivel az első tényező nem zérus, a második kell az legyen. \square

9.3. Tétel *n -szeres degeneráltság esetén létezik n számú ortogonális sajátfüggvény*

Bizonyítás. Tegyük fel, hogy f_1 és f_2 ugyanazon k sajátértékhez tartozó két különböző sajátfüggvény, azaz

$$Of_1 = kf_1, \quad Of_2 = kf_2 \quad \text{és} \quad \langle f_1 | f_2 \rangle \neq 0. \tag{9.30}$$

Alkosson $\varphi_1 \equiv f_1$ és $\varphi_2 \equiv a_1 f_1 + a_2 f_2$ két, egymásra már ortogonális sajátfüggvényt az eredeti k sajátértékkel természetesen, mivel $O\varphi_1 = k\varphi_1$ és $O\varphi_2 = k\varphi_2$. Az ismeretlen a_1 , a_2 együtthatók egyértelműen meghatározhatók a $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$ ortogonalitási és a $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$ normáltsági feltételekből. \square

Kettőnél magasabb degenerációs fok esetén a páronkénti ortogonalitás és a normáltsági feltételek mindig elegendő számú egyenletet szolgáltatnak az ismeretlen lineárkombinációs együtthatók meghatározására.

9.4. Tétel *Hermitikus operátorok sajátfüggvényei teljes függvényrendszert alkotnak*

Bizonyítás. E tétel bizonyítását illetően utalunk a matematikai szakirodalomra (Riesz–Fischer-tétel), ill. a korábbi analízis tanulmányokra. A tétel alapvető jelentőségű a kvantummechanikában, ui. egy függvényrendszer teljessége azt jelenti, hogy szerinte bármely reguláris függvény sorba fejthető. Azaz egy tetszőleges $\psi(x)$ állapotfüggvényt elő lehet állítani, mint a $\varphi_n(x)$ sajátfüggvények szuperpozíciója:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x), \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}. \tag{9.31}$$

A kifejtési együtthatókat meghatározó

$$c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x') \psi(x') dx' \quad (9.32)$$

képletet visszahelyettesítve a kifejtésbe, majd az integrálást és az összegezést felcserélve kapjuk a következő kifejezést

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_n \varphi_n(x) \varphi_n^*(x') \right] \psi(x') dx', \quad (9.33)$$

amelyből leolvasható a teljességet kifejező összefüggés

$$\sum_n \varphi_n(x) \varphi_n^*(x') = \delta(x - x'), \quad (9.34)$$

ahol $\delta(x)$ a Dirac-féle δ -függvényt jelöli (tulajdonságait ld. később a 4. fejezetben).

A $\psi(x)$ állapot normáltságából a

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \sum_r |c_r|^2 = 1 \quad (9.35)$$

ún. *normáltsági feltétel* következik a kifejtési együtthatókra vonatkozóan.

Folytonos spektrum esetén a fenti egyenletekben összegzés helyett integrálás értendő. \square

9.5. Tétel Könnyen beláthatjuk még, hogy a normálhatósági regularitási követelmény az energiaoperátor hermitikusságából levezethető:

Bizonyítás.

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle H \Psi | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | H \Psi \rangle = 0, \quad (9.36)$$

azaz $\langle \Psi | \Psi \rangle = \text{állandó}$. \square

9.4. A fizikai mérés alaptörvénye

Tiszta állapotról beszélünk, ha $\psi = \varphi_n$, azaz ψ éppen az egyik (az n -edik) *sajátállapota* az O operátorhoz tartozó fizikai mennyiségnek. Ha ekkor mérés sorozatot hajtunk végre a mindig ψ állapotban levő rendszeren, akkor biztosak lehetünk benne, hogy a mérések a k_n sajátértéket fogják szolgáltatni. Ilyenkor $c_n \neq 0$ és $c_m = 0$, ($m \neq n$) és $|c_n|^2 = 1$.

Szuperponált állapotról akkor beszélünk, ha nem az előbbi eset valósul meg, azaz ha $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$. Ekkor azt mondhatjuk csak, hogy az a φ_n sajátfüggvény van erősebben

képviselve a ψ állapotban, amelyikhez tartozó $|c_n|^2$ kifejezés nagyobb. Fel kell tehát tételeznünk (s aztán a tapasztalattal összevetni), hogy a mérés sorozat az ilyen φ_n -hez tartozó k_n sajátértéket nagyobb *valószínűséggel* szolgáltatja eredményül, mint a kisebb $|c_m|^2$ -tel képviselt állapotokhoz tartozó k_m sajátértékeket.

Ezek után a **fizikai mérés alaptörvénye** a következőképpen fogalmazható meg:

annak W valószínűsége, hogy a ψ állapotban lévő rendszeren elvégzett mérés a φ_n sajátfüggvényhez tartozó sajátértéket, k_n -et adja eredményül, éppen

$$W(k_n) = |c_n|^2 = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2, \quad (9.37)$$

és a mérés után a rendszer a φ_n sajátállapotban található ($\psi \rightarrow \varphi_n$).

Feltehetjük a kérdést: vajon mennyi a kérdéses mennyiség *középértéke*?

Amennyiben N mérésből N_n -szer mérünk k_n sajátértéket a kezdetben mindig ugyanabban a ψ állapotban levő rendszeren (sokaságon), akkor a középérték definíció szerint:

$$\bar{O} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_n k_n \frac{N_n}{N}. \quad (9.38)$$

Felhasználva a mérési alaptörvényt, valamint további átalakításokat végezve nyerjük:

$$\bar{O} = \sum_n k_n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N} = \sum_n k_n W_n(k_n) = \sum_n k_n |c_n|^2 = \quad (9.39)$$

$$= \sum_{m,n} k_n c_m^* c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \langle \sum_m c_m \varphi_m | O \sum_n c_n \varphi_n \rangle = \langle \psi | O \psi \rangle \equiv \langle O \rangle \quad (9.40)$$

Tehát a mérések középértéke megegyezik a fizikai mennyiség sűrűség szerinti átlagértékével, amit *várható értéknek* is nevezünk. Ebből is látszik a ψ állapotfüggvény centrális szerepe: az állapotfüggvény ismeretében a mérések várható (átlag)értéke előre meghatározható. A problémát általában az jelenti, hogy valós fizikai rendszer esetén a ψ állapotfüggvény nem ismeretes.

Szemléltető példaként számítsuk ki az L hosszúságú egydimenziós potenciáldobozban levő m tömegű részecske x koordinátájának a középértékét (=várható értékét). Az n -edik gerjesztett állapotban levő részecske állapotfüggvénye az előző fejezetből ismert módon $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x$, ahol $k_n = n \frac{\pi}{L}$. A középérték tehát

$$\bar{x} = \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \frac{1}{2} (1 - \cos 2 \frac{n\pi}{L} x) dx = \frac{2}{L} \cdot \frac{L^2}{4} = \frac{L}{2} \quad (9.41)$$

Azt nyertük, hogy sok mérés végrehajtása esetén a részecske koordinátájára átlagban $L/2$, azaz a doboz közepének helykoordinátája adódna mérési eredményül.

Számítsuk most ki az impulzus átlagát. Könnyen beláthatjuk, hogy

$$\bar{p}_x = \langle \psi_n | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | \psi_n \rangle = 0, \quad (9.42)$$

azaz az impulzus középértéke zérus. Eredményeink megnyugtatóak; klasszikus fizikai szemléletünk alapján éppen ezen átlagértékekre számíthattunk.

A fizikai mérés alaptörvénye alapján Ehrenfest-tétele így írható:

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt} = m \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\frac{\overline{\partial V}}{\partial x} = \overline{F_x} (= \langle F_x \rangle). \quad (9.43)$$

9.5. Heisenberg-féle felcserélési relációk

Mint láttuk, a fizikai mennyiségek lineáris hermitikus operátorokkal reprezentálhatók. Ezen operátorok a fizikai rendszer lehetséges állapotait leíró reguláris függvényeken (a Hilbert tér elemein) hatnak. Két operátor egymás utáni hatása egy függvényre általában különbözik az operátorok fordított sorrendben való alkalmazásának hatásától. Azt mondjuk, hogy az ilyen operátorok nem felcserélhetők: $AB \neq BA$.

Legyen pl. $A = p_x \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ az x -irányú impulzus operátora, míg $B = x \equiv x \cdot$ az x -irányú elmozdulás (koordináta) operátora. Ekkor, mivel

$$\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (9.44)$$

azaz

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) - x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \psi, \quad (9.45)$$

kapjuk a következő összefüggést

$$(p_x x - x p_x)\psi = \frac{\hbar}{i} \psi. \quad (9.46)$$

Definiáljuk a két operátor felcserélhetőségét mérő *kommutátort*

$$[A, B] \equiv AB - BA. \quad (9.47)$$

Ha két operátor kommutátora zérus, a két operátor felcserélhető egymással, különben nem.

Fenti eredményünk ψ tetszőleges voltára figyelemmel, kommutátorral is kifejezhető:

$$[p_x, x] = \frac{\hbar}{i}. \quad (9.48)$$

Hasonlóképpen

$$[p_y, y] = \frac{\hbar}{i}, \quad (9.49)$$

$$[p_z, z] = \frac{\hbar}{i}, \quad (9.50)$$

de például

$$[p_x, y] = 0, \quad (9.51)$$

és ciklikus felcseréléssel hasonlóan a többi iránypárosításra nézve.

A klasszikus fizikában $[p_x, x] = 0$, azaz a fizikai mennyiségek felcserélhetők egymással. Azt, hogy ez csak közelítő érvénnyel igaz, és bizonyos fizikai mennyiségek (azaz a nekik megfelelő operátorok) nem felcserélhetők egymással, **Heisenberg** ismerte fel elsőként, és ezért a (9.48-9.51) egyenleteket *Heisenberg-féle felcserélési relációknak* hívjuk. A Heisenberg-relációk a természet alapvető törvényei közé tartoznak.

9.6. Tétel *Felcserélhető operátoroknak vannak közös sajátfüggvényei.*

Bizonyítás. Legyen φ A -nak nem elfajult sajátfüggvénye: $A\varphi = a\varphi$. Ekkor, mivel $AB = BA$,

$$A(B\varphi) = BA\varphi = Ba\varphi = a(B\varphi), \quad (9.52)$$

azaz $B\varphi$ sajátfüggvénye A -nak ugyanazzal az a sajátértékkel, ezért $B\varphi$ arányos kell legyen φ -vel: $B\varphi = b\varphi$. \square

A tétel fordítottját is bizonyítjuk:

9.7. Tétel *Ha két operátor sajátfüggvényei közösek, akkor felcserélhetőek.*

Bizonyítás. Legyen φ közös sajátfüggvénye az A és B operátoroknak, azaz $A\varphi = a\varphi$ és $B\varphi = b\varphi$. Bizonyítjuk, hogy ekkor $[A, B] = 0$ a φ sajátfüggvényre vonatkozóan.

$$AB\varphi = A(b\varphi) = bA\varphi = ba\varphi = B(a\varphi) = BA\varphi \quad (9.53)$$

Azaz $[A, B] = 0$ (a φ - sajátfüggvényre való alkalmazás szempontjából). \square

9.8. Tétel *Amennyiben $[F, H] = 0$, azaz egy F fizikai mennyiség operátora felcserélhető az energiaoperátorral, akkor az F mozgásállandó.*

Bizonyítás. Tegyük fel, hogy F operátora explicit módon nem függ az időtől: $\partial F / \partial t = 0$. Ekkor az \bar{F} átlagértéke még függhet az időtől a $\Psi(\mathbf{r}, t)$ állapotfüggvényen keresztül. Képezve a középérték idő szerinti deriváltját és kihasználva az állapotegyenletet ($\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H\Psi$), kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}}{dt} &= \frac{d}{dt} \langle \Psi | F \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | F \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | F \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle H \Psi | F \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | F H \Psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [H, F] \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (9.54)$$

Tehát $\frac{d\bar{F}}{dt} = 0$, ha $[H, F] = 0$ \square

A

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, F] \quad (9.55)$$

mennyiséget *kvantummechanikai időderivált*nak nevezzük.

A kvantummechanikai időderivált segítségével gyorsabban levezethetjük Ehrenfest-tételét és mélyebb bepillantást nyerhetünk a newtoni mechanika törvényeinek érvényességi körébe.

Legyen $F = x \cdot$. Ekkor

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [H, x] = \frac{i}{2m\hbar} (p_x^2 x - x p_x^2) = \\ &= \frac{i}{2m\hbar} (p_x(p_x x - x p_x) + (p_x x - x p_x)p_x) = \frac{1}{m} p_x \end{aligned} \quad (9.56)$$

Legyen $F = p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Ekkor

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H p_x - p_x H) = \frac{i}{\hbar} (V p_x - p_x V) = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (9.57)$$

Ennek vége a várható értékét, kapjuk Ehrenfest-tételét. Newton törvényei tehát operátor egyenlőség alakjában érvényesek.

9.6. Heisenberg-féle bizonytalansági összefüggések

Ha egy mikrorendszer ψ állapotfüggvénye az A operátornak (fizikai mennyiségnek) nem sajátfüggvénye, akkor az A által leírt fizikai mennyiség értékére a mérések általában különböző értékeket szolgáltatnak. Minél távolabb vannak ezek az értékek az általuk szolgáltatott átlagértéktől, annál *határozatlanabb* (*elmosódottabb*) ilyenkor a kérdéses fizikai mennyiség értéke, azaz annál nagyobb a mérés *szórása*.

Definiáljuk a **négyzetes közepes eltérést** (szórásnégyzetet):

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle, \quad (9.58)$$

ahol $\langle A \rangle \equiv \langle \psi | A \psi \rangle$ az A fizikai mennyiség (= hermitikus operátor) várható (átlag-, közép-) értéke.

9.9. Tétel *A négyzetes közepes eltérés sajátállapotban (és csakis ebben) zérus.*

Bizonyítás. Kiindulunk a definícióból, majd elvégezzük a négyzetreemelést és a középelemelést:

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 \psi \rangle = \langle \psi | (A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \psi \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (9.59)$$

Sajátállapotban ($A\psi = k\psi$) a jobboldal valóban zérust ad $(k \cdot k - k^2) = 0$, egyébként nem. \square

Bizonyítjuk a következő *tételt*:

9.10. Tétel *Amennyiben két fizikai mennyiség operátora egymással nem felcserélhető, akkor közepes eltérésük szorzatának legkisebb értéke a két operátor kommutátorából képezett várható érték abszolút értékének a fele, azaz*

$$\text{ha } [A, B] = C, \quad \text{akkor } \Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|. \quad (9.60)$$

Bizonyítás. Kiindulunk az analízisből jól ismert

$$\langle f|f \rangle \langle g|g \rangle \geq \langle f|g \rangle \langle g|f \rangle = |\langle f|g \rangle|^2 \quad (9.61)$$

Schwarz-féle egyenlőtlenségből, és definiáljuk az $A' = A - \langle A \rangle$, $B' = B - \langle B \rangle$ hermitikus operátorokat, amelyek kommutátora szintén C : $[A', B'] = C$. Legyen továbbá $f = A'\psi$ és $g = B'\psi$. Ezt a Schwarz-egyenlőtlenségbe helyettesítve kapjuk

$$\begin{aligned} (\Delta A \Delta B)^2 &\geq |\langle A'B' \rangle|^2 = \left| \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 = \\ &= \left| \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 + \\ &+ \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle^* \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle^*. \end{aligned} \quad (9.62)$$

Az utolsó két tag zérust ad, mivel

$$\langle \psi | (A'B' \pm B'A') \psi \rangle^* = \pm \langle \psi | (A'B' \pm B'A') \psi \rangle. \quad (9.63)$$

Így tehát

$$(\Delta A \Delta B)^2 \geq \left| \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2. \quad (9.64)$$

Az első tagot elhagyva még inkább teljesül az egyenlőtlenség:

$$(\Delta A \Delta B)^2 \geq \left| \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \frac{C}{2} \right\rangle \right|^2. \quad (9.65)$$

Mindkét oldalból gyököt vonva kapjuk a (25a) alatti összefüggést. \square

Mármost legyen $B = p_x$, $A = x \rightarrow C = -\frac{\hbar}{i}$. Behelyettesítve (25a)-ba, kapjuk a híres *Heisenberg-féle határozatlansági relációkat*

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (9.66)$$

továbbá, mivel választhatjuk A -t és B -t az y -, ill. z -irányú elmozdulásnak és impulzusnak is,

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (9.67)$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (9.68)$$

A Heisenberg-féle határozatlansági relációnak rendkívül mély fizikai (és filozófiai) tartalma van. Azt mondja ki, hogy a koordináta és az impulzus (vagy két más, egymással nem felcserélhető operátorral reprezentált) fizikai mennyiség mérése egyszerre nem végezhető el tetszőleges pontossággal egy mindig azonos ψ állapotban levő rendszer-sokaságon. A (9.66-9.68) egyenlőtlenségek pontosan azt jelentik, hogy a mindig azonos ψ állapotban levő rendszerek sokaságán sokszor megmérve az x -értéket, majd sokszor megmérve a p_x értékét, a mérés során adódó Δx és Δp_x hibák (szórások) szorzata még végtelen pontos műszereket használva sem lehet kisebb, mint a (9.66-9.68) által megszabott alsó korlát. Ezt a negatív állítást szokták a klasszikus szemléletünkkel jobban megragadható, egyetlen objektumra vonatkozó kijelentésként megfogalmazni: egy részecske koordinátája és impulzusa (vagy két más, egymással fel nem cserélhető operátorhoz tartozó fizikai mennyiség) egyidejűleg nem vehet fel pontos (határozott) értéket, s így nem is mérhető tetszőleges pontossággal egyidejűleg.

A *makrofizikai* mérésekben a tételnek nincs észrevehető folyománya. Legyen ui. egy $m = 5 \times 10^{-3}$ [kg] tömegű golyónk, amelynek helyét $\Delta x = 10^{-6}$ [m] ($=1\mu$ m) pontossággal mérjük meg. Ekkor a golyó sebességének határozatlansága a bizonytalansági relációból következően

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \approx \frac{1 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6} \text{ kg m}} = 10^{-26} \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (9.69)$$

Ilyen kis sebességek mérésére, észlelésére a makrofizika nem képes, s így megérthetjük, hogy a (9.66-9.68) egyenleteknek a makrofizikában miért nincs észrevehető jelentőségük.

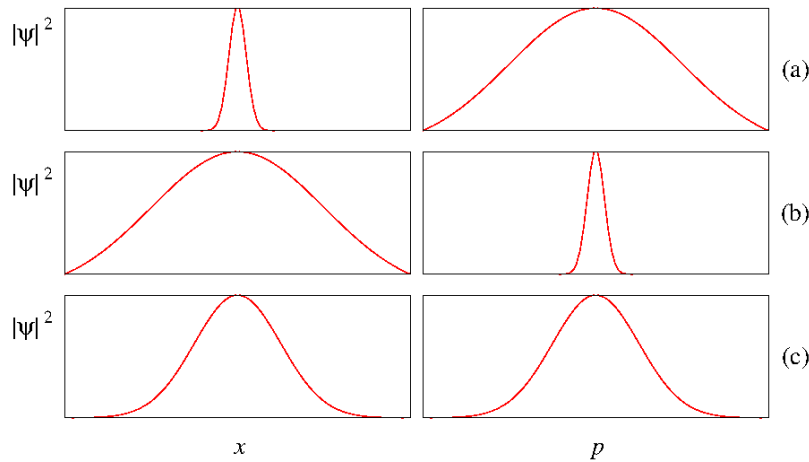
A *mikrofizikában*, a kis méretek világában viszont igencsak nagy jelentőséggel bírnak a (9.66-9.68) összefüggések. Próbáljuk megmérni az elektron helyét és sebességét egy atomon belül! Az elektron helyének mérési bizonytalansága maximálisan az atom átmérője lehet: $\Delta x = 10^{-10}$ [m]. Az elektron tömege $m = 9 \times 10^{-31}$ [kg], ezért a sebességének mérési bizonytalansága:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \approx \frac{1 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{1,8 \cdot 10^{-30} \cdot 10^{-10} \text{ kg m}} = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 500 \frac{\text{km}}{\text{s}}. \quad (9.70)$$

Ez azt jelenti, hogy eleve reménytelen vállalkozás egy atomon belüli elektron sebességének és tartózkodási helyének egyidejű mérése.

A Heisenberg-féle határozatlansági reláció egyben azt is jelenti, hogy a mikrofizikában nem érvényes a *pálya* fogalma. Egy részecske pályájáról ui. akkor beszélhetünk, ha a

részecskének minden időpillanatban ismerjük a tartózkodási helyét, valamint sebességének nagyságát és irányát. Az atomban ez gyakorlatilag (és elvileg is) kizárt, mert amint láttuk, az elektron helyének egyre pontosabb mérése egyre elmosódottabbá tenné a sebességére vonatkozó mérés értékét és vizont. Nem jelenti ez persze azt, hogy általában az elektronnak, mint mikroszkopikus (tömegű) részecskének, nem beszélhetünk a pályájáról. Katódsugárcsőben, vagy ciklotronban az elektron *pályájának* (vagyis helyének Δx és sebességének Δv) bizonytalansága, elmosódottsága a berendezés méreteihez képest elhanyagolható. Tegyük fel például, hogy a ciklotronban a mágneses tér által 1 [m] sugarú *körpályára* kényszerített elektron helyét (a berendezés tervezhetősége miatt) $\Delta x = 10^{-4}$ [m] pontossággal kell ismernünk (megmérnünk). Ez $\Delta v \approx 5 [\frac{\text{cm}}{\text{s}}]$ sebességbizonytalanságot jelent, ami viszont a ciklotronbeli tipikusan MeV energiájú elektronsebességekhez viszonyítva elhanyagolható. Tehát ciklotron esetén beszélhetünk az elektron pályájáról.



9.1. ábra. A Heisenberg-féle határozatlansági szemléltetése különböző állapotokkal.

A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggés rávilágít a mikrofizikának a makrovilághoz képesti sokkal gazdagabb mozgásformáira. Tekintsünk pl. egy elektront. A 9.1 (a) ábrán az elektron olyan mozgásállapotban van, hogy helyét jól ismerjük, impulzusa viszont szétkent eloszlást mutat. Az ilyen állapot a makroszkopikus fizikában megismert „tömegpont” fogalomra hasonlít.

A 9.1 (b) ábrán egy „hullám” mozgásforma ismerhető fel, amelyre az jellemző, hogy az impulzus jól meghatározott, a mozgást végző objektum viszont nem lokalizálódik egy adott helyre.

A 9.1 (c) ábrán a két előző közti végtelenül sokféle mozgásforma egy lehetséges változatát tüntettük fel.

A *zérus ponti energák* létét a Heisenberg-féle határozatlansági relációk segítségével is megérthetjük. Például az egydimenziós potenciáldoboz esetén a részecske x koordinátájának várható értéke $\langle x \rangle = L/2$ volt. Azaz az x koordináta mérési bizonytalansága is

legfeljebb $L/2$ lehet: $\Delta x \leq L/2$. Ebből (9.66-9.68) alapján

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \geq \frac{\hbar}{mL} \quad (9.71)$$

következik. Így a lokalizáltság miatti minimális (csupán az elmosódottságból adódó), energiára az

$$E_{\min} = \frac{1}{2}m(\Delta v)^2 \geq \frac{\hbar^2}{2mL^2} = \frac{E_1}{\pi^2}, \quad (9.72)$$

alsó korlátot kaptuk, amely az E_1 zérusponti energia nagyságrendjébe eső érték.

Amint azt a (9.66) egyenletből látjuk, a határozatlansági relációk a (9.48-9.51) felcserélési törvények egyenes következményei. Így tehát a (9.48)-(9.51) felcserélési törvények kapcsán mondottakat érdemes újra megismételni: azok a kvantummechanika legalapvetőbb axiómái. A felcserélési törvényekből lezármasztatható határozatlansági relációkra pedig úgy tekinthetünk, mint kvantitatív, matematikai formákban kifejezett korlátját annak a szándékunknak, hogy a klasszikus (makroszkópikus) fizikából szerzett absztrakt fogalmainkkal (hely, sebesség, energia, idő, stb.) mikrofizikai (kis mérettartományokban lejátszódó) jelenségeket értelmezzünk, ill. leírjunk.

Röviden érdemes még megjegyezni, hogy a Heisenberg-féle határozatlansági relációk segítségével értelmezhetünk még számos további jelenséget, mint pl. a hidrogénatom (ld. később) alapállapotának szerkezetét (azt tudniillik, hogy miért nem zuhan a magba az elektron), az atomi és magnívók vonalszélességét (és élettartalmuk nagyságrendjét), az impulzusmomentum „furcsaságait” (ld. később), stb. Kiváló magyar nyelvű tárgyalás található a *Marx: Kvantummechanika*, ill. *Nagy Károly: Kvantummechanika* c. tankönyvekben.

Filozófiai tartalom: A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggések elvi korlátot állítanak a világ mechanisztikus megismerhetősége elé. Megdőlt a determinisztikus világkép, a Laplace-démon elvileg sem létezhet, mivel nem lehetséges egy adott időpillanatban a világegyetemet alkotó részecskék helyét és sebességét megismerni abszolút pontossággal. A mechanisztikusan determinisztikus világkép helyébe egy sokkal gazdagabb, *lehetőségekkel* teli világszemléletet kaptunk a kvantummechanikától cserébe: a világ nem eleve meghatározott, előre eldöntött valami, amelyben mi emberek (és minden más is) csupán statisztika szerepet játszunk. A fizikai mérés alaptörvényéből (a mérés valószínűségi értelmezéséből), valamint a mechanisztikus determinációt megdőntő Heisenberg-féle határozatlansági relációkból következően a világ minden pillanatban újjászületik, az újjászületés permanens állapotában van.

(Megjegyzendő, hogy noha e világszemlélet gyermekek számára is könnyen felfogható, a köztudatban, de még a műszaki/természettudományos képzettséggel rendelkezők körében sem terjedt el eléggé. Ezért van az, hogy **Teller Ede** minden interjújában, nyilatkozatában, előadásában stb. megragadja az alkalmat arra, hogy egy-két mondatban szót ejtsen ezen új világnézet lényegéről, amely egyben a kvantummechanika legfontosabb tanítása.)

Röviden meg kell említenünk az energia és idő fizikai mennyiség, valamint az impulzusmomentum z - komponense és az azimutális szög fizikai mennyiség felcserélési relációjával kapcsolatos problémákat.

Kimutatható az, hogy a nemrelativisztikus kvantummechanikában a tetszetős

$$\text{energiaoperátor : } \hat{E} \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \quad (9.73)$$

$$\text{id : } \hat{t} \rightarrow t. \quad (9.74)$$

hozzárendelés [amelyből formálisan „levezethető” az állapotegyenlet és felírható egy

$$[\hat{E}, \hat{t}] = \frac{\hbar}{i} \quad (\text{hibás}) \quad (9.75)$$

felcserélési reláció], nem létezik a teljes energia korlátossága miatt. Ezen operátorok értelmezési tartományát vizsgálva ugyanis kiderül, hogy az időnek diszkrét spektruma lenne. Bizonyítható azonban, hogy az energiamérés és időtartam mérés szórására mégis fennáll a

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{helyes}) \quad (9.76)$$

Heisenberg féle határozatlansági reláció.

A következő fejezetben fogjuk látni, hogy az impulzusmomentum z komponense az azimutális szög deriváltjával kapcsolatos:

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (9.77)$$

A $[p_x, x] = \hbar/i$ felcserélési reláció analógiájára felírt

$$[L_z, \phi] = \frac{\hbar}{i} \quad (9.78)$$

reláció szintén problematikus, mert a belőle folyó

$$\Delta L_z \Delta \phi \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{hibás}) \quad (9.79)$$

határozatlansági összefüggés helytelen. A felcserélési relációból a határozatlansági relációba történő levezetésnél ui. mindig kihasználtuk, hogy az operátorok hermitikusak. Viszont az L_z operátor csak a 2π szerint periódikus függvények terén hermitikus, míg $\phi = \arctan y/x$ nem periódikus. Jackiw és mások megmutatták, hogy periódikus (pl. $\Phi = \sin \phi$) változót használva, csak kis $\Delta \phi$ szórások esetén kapunk a fenti bizonytalansági relációhoz hasonló eredményt.

10. fejezet

Az impulzusmomentum operátor sajátértékei és sajátfüggvényei

10.1. Definíciók és felcserélési relációk

Ettől a fejezettől kezdve elkezdjük használni az Einstein-konvenciót, azaz egy kifejezésben mindig összegzünk az ismétlődő indexekre.

A tömegpont impulzusmomentumának (perdületének) definíciója a klasszikus mechanikában:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \quad (10.1)$$

vagy

$$L_i = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} x_j p_k = \varepsilon_{ijk} x_j p_k \quad (10.2)$$

A kvantummechanikában a fenti definíciót megtartva, a megfelelő operátorokat helyettesítjük be. Vizsgáljuk meg az egyes komponensek felcserélési relációit:

$$[L_i, L_j] = \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jnm} [x_k p_l, x_n p_m] \quad . \quad (10.3)$$

Kihasználva az

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (10.4)$$

operátor azonosságot,

$$[x_k p_l, x_n p_m] = x_k [p_l, x_n p_m] + [x_k, x_n p_m] p_l = x_k [p_l, x_n] p_m + x_n [x_k, p_m] p_l \quad (10.5)$$

$$= \frac{\hbar}{i} (\delta_{nl} x_k p_m - \delta_{mk} x_n p_l) . \quad (10.6)$$

Ezt kihasználva:

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \frac{\hbar}{i} \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jnm} (\delta_{nl} x_k p_m - \delta_{mk} x_n p_l) \\
&= \frac{\hbar}{i} (\varepsilon_{ikn} \varepsilon_{jnm} x_k p_m - \varepsilon_{iml} \varepsilon_{jnm} x_n p_l) \\
&= \frac{\hbar}{i} (\varepsilon_{ilm} \varepsilon_{jnm} x_n p_l - \varepsilon_{ikn} \varepsilon_{jmn} x_k p_m) \\
&= \frac{\hbar}{i} ([\delta_{ij} \delta_{nl} - \delta_{in} \delta_{jl}] x_n p_l - [\delta_{ij} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{jk}] x_k p_m) \\
&= \frac{\hbar}{i} (\delta_{ij} x_n p_n - x_i p_j - \delta_{ij} x_k p_k + x_j p_i) \\
&= i\hbar (x_i p_j - x_j p_i) \quad .
\end{aligned} \tag{10.7}$$

A független felcserélési relációkat explicit kiírva:

$$[L_x, L_y] = i\hbar (x p_y - y p_x) = i\hbar L_z \tag{10.8}$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar (z p_y - y p_z) = i\hbar L_x \tag{10.9}$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar (z p_x - x p_z) = i\hbar L_y \tag{10.10}$$

A fenti eredményeket másképpen is összefoglalhatjuk:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \quad , \tag{10.11}$$

hiszen

$$\varepsilon_{ijk} L_k = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} x_l p_m = x_i p_j - x_j p_i \quad . \tag{10.12}$$

Következésképpen

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{kij} [L_i, L_j] &= i\hbar \varepsilon_{kij} \varepsilon_{ijm} L_m = i\hbar (\delta_{mk} \delta_{ii} - \delta_{mi} \delta_{ki}) L_m \\
&= i\hbar (3L_k - L_k) = 2i\hbar L_k \quad .
\end{aligned} \tag{10.13}$$

A fenti relációt a (10.7) egyenletből kiindulva egyszerűbben is megkaphatjuk, mivel

$$\varepsilon_{kij} [L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{kij} (x_i p_j - x_j p_i) = 2i\hbar L_k \quad . \tag{10.14}$$

Innen azonnal következik, hogy

$$\underline{L} \times \underline{L} = i\hbar \underline{L} \quad . \tag{10.15}$$

A (10.11) vagy (10.15) relációkat kielégítő vektoroperátorok ún. *Lee-algebrát* alkotnak.

Következmények:

10.1. Tétel Az L_i operátorok közös ψ sajátfüggvényeire fennáll, hogy $L_i \psi = 0$.

Bizonyítás. Tételezzük fel pl., hogy ψ L_x és L_y közös sajátfüggvénye,

$$L_x\psi = a\psi \quad , \quad L_y\psi = b\psi \quad (\psi \neq 0) \quad (10.16)$$

Ekkor (10.8) egyenletből következik, hogy

$$L_z\psi = \frac{1}{i\hbar} (L_xL_y\psi - L_yL_x\psi) = 0 \quad . \quad (10.17)$$

Viszont akkor (10.9) alapján

$$L_x\psi = \frac{1}{i\hbar} (L_yL_z\psi - L_zL_y\psi) = 0 \quad , \quad (10.18)$$

és ugyanígy, (10.10) alapján $L_y\psi = 0$, tehát $a = b = 0$. \square

Megjegyzés: Később látni fogjuk, hogy ezek a $\psi(r)$ alakú, radiális (gömbszimmetrikus) függvények.

Az L^2 operátort az

$$L^2 = L_iL_i = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (10.19)$$

kifejezés definiálja.

10.2. Tétel Az L^2 operátor kommutál L_i -vel ($i = x, y, z$).

Bizonyítás.

$$\begin{aligned} [L^2, L_i] &= [L_kL_k, L_i] = L_k[L_k, L_i] + [L_k, L_i]L_k \\ &= i\hbar\epsilon_{kij} (L_kL_j + L_jL_k) = i\hbar (\epsilon_{kij} + \epsilon_{jik}) L_kL_j = 0 \quad . \end{aligned} \quad (10.20)$$

\square

10.3. Következmény Az L^2 és bármely L_i operátornak létezik közös sajátfüggvény rendszere.

10.2. L_z sajátértékei és sajátfüggvényei

Írjuk fel a perdület operátor z -komponensét:

$$L_z = xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i} (x\partial_y - y\partial_x) \quad , \quad (10.21)$$

10.4. Tétel *A L_z operátor gömbi koordinátákban*

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad , \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad , \quad z = r \cos \vartheta \quad , \quad (10.22)$$

az alábbi alakot veszi fel:

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \quad . \quad (10.23)$$

Bizonyítás.

$$\partial_\varphi = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \partial_x + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \partial_y + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \partial_z = -y \partial_x + x \partial_y \quad . \quad (10.24)$$

□

Az L_z operátor hermiticitásának a

$$\begin{aligned} \langle \psi | L_z \phi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \psi(\varphi)^* \partial_\varphi \phi(\varphi) = \frac{\hbar}{i} [\psi(\varphi)^* \phi(\varphi)]_0^{2\pi} + \int_0^{2\pi} \left(\frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \psi(\varphi) \right)^* \phi(\varphi) \\ &= \langle L_z \psi | \phi \rangle + \frac{\hbar}{i} [\psi(2\pi)^* \phi(2\pi) - \psi(0)^* \phi(0)] \quad , \end{aligned} \quad (10.25)$$

összefüggés alapján az a feltétele, hogy bármely ψ és g függvényre

$$\frac{\psi(2\pi)}{\psi(0)} \left(\frac{\phi(2\pi)}{\phi(0)} \right)^* = 1 \quad . \quad (10.26)$$

így tetszőleges $\alpha \in \mathbb{R}$ számhoz definiálható egy $\mathcal{L}_\alpha^2[0, 2\pi] = \{\psi : \psi(2\pi) = e^{i\alpha} \psi(0)\}$ függvényhalmaz, melyek mindegyikén L_z hermitikus. A hullámfüggvény egyértékűségére vonatkozó axióma miatt a fizikai állapotokat az $\mathcal{L}_0^2[0, 2\pi] = \{\psi : \psi(2\pi) = \psi(0)\}$ halmazon keressük.

L_z sajátérték-egyenlete,

$$L_z \psi(\varphi) = \frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \psi(\varphi) = K \psi(\varphi) \quad , \quad (10.27)$$

mely normált megoldása

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{i}{\hbar} K \varphi} \quad . \quad (10.28)$$

Az egyértékűség következtében

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi) \quad \longrightarrow \quad \frac{K}{\hbar} = m \quad \longrightarrow \quad K = \hbar m \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad . \quad (10.29)$$

Azt kaptuk tehát, hogy a perdület z irányú komponense kvantált: \hbar egész számszorosát veheti föl. Természetesen az x és y komponensekre is ezt mondhatjuk el, csupán a sajátfüggvények lesznek mások.

10.3. A p^2 és az L^2 operátorok kapcsolata

Az L^2 operátor sajátérték-problémájának megoldása előtt vizsgáljunk meg néhány alapvető összefüggést, mely a későbbiekben, nevezetesen a centrális potenciál Schrödinger-egyenletének tárgyalásakor, is segítségünkre lesz.

$$\begin{aligned}
 L^2 &= L_i L_i = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ilm} x_j p_k x_l p_m = (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) x_j p_k x_l p_m \\
 &= x_j p_k x_j p_k - x_j p_k x_k p_j = x_j \left(x_j p_k + \frac{\hbar}{i} \delta_{kj} \right) p_k - x_j p_k \left(p_j x_k - \frac{\hbar}{i} \delta_{kj} \right) \\
 &= r^2 p^2 + 2 \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} - x_j p_j p_k x_k = r^2 p^2 + 2 \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} - x_j p_j x_k p_k - 3 \frac{\hbar}{i} x_j p_j \\
 &= r^2 p^2 - (\underline{r} \underline{p})^2 - \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} \quad .
 \end{aligned} \tag{10.30}$$

A klasszikus mechanikában a fenti kifejezés utolsó tagja nem jelenik meg: az kizárólag az x és p operátorok felcserélési tulajdonságainak következménye. Az (10.30) egyenlet átalakításához a következő cserelációkat kell felhasználnunk:

$$[L_i, x_k] = \varepsilon_{ilm} [x_l p_m, x_k] = \varepsilon_{ilm} x_l [p_m, x_k] = i\hbar \varepsilon_{ikl} x_l \quad , \tag{10.31}$$

$$[L_i, p_k] = \varepsilon_{ilm} [x_l p_m, p_k] = \varepsilon_{ilm} [x_l, p_k] p_m = i\hbar \varepsilon_{ikm} p_m \quad , \tag{10.32}$$

melyekből

$$[L_i, r^2] = [L_i, x_k x_k] = x_k [L_i, x_k] + [L_i, x_k] x_k = 2i\hbar \varepsilon_{ikl} x_k x_l = 2i\hbar (\underline{r} \times \underline{r})_i = 0 \quad , \tag{10.33}$$

és teljesen hasonlóan

$$[L_i, p^2] = 0 \quad , \tag{10.34}$$

következik. Felhasználva, hogy

$$[A, B^{-1}] = -B^{-1} [A, B] B^{-1} \quad , \tag{10.35}$$

adódik, hogy

$$\left[L^2, \frac{1}{r^2} \right] = 0 \quad . \tag{10.36}$$

Ezért értelmes az (10.30) egyenletet az alábbi módon átalakítani,

$$p^2 = \frac{1}{r^2} \left[(\underline{r} \underline{p})^2 + \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} \right] + \frac{L^2}{r^2} \quad . \tag{10.37}$$

Definiáljuk a *radiális impulzus* operátorát:

$$p_r \equiv \frac{1}{r} \underline{r} \underline{p} + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \quad , \tag{10.38}$$

melynek négyzete

$$p_r^2 \equiv \left(\frac{1}{r} \underline{rp} \right)^2 + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \underline{rp} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{r^2} \quad . \quad (10.39)$$

Segédtelek:

$$[p_k, f(r)] = \frac{\hbar}{i} f'(r) \frac{x_k}{r} \longrightarrow \left[p_k, \frac{1}{r} \right] = -\frac{\hbar}{i} \frac{x_k}{r^3} \quad (10.40)$$

$$[p_k, f(r) x_i] = \frac{\hbar}{i} \left(f(r) \delta_{ki} + f'(r) \frac{x_k x_i}{r} \right) \longrightarrow \left[p_k, \frac{x_i}{r} \right] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{r} \delta_{ki} - \frac{x_k x_i}{r^3} \right) \quad . \quad (10.41)$$

A fenti összefüggések felhasználásával

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r} \underline{rp} \right)^2 &= \frac{x_k}{r} p_k \frac{x_i}{r} p_i = \frac{x_k x_i}{r^2} p_k p_i + \frac{x_k}{r} \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{r} \delta_{ki} - \frac{x_k x_i}{r^3} \right) p_i \\ &= \frac{x_k}{r^2} \underbrace{\left(x_i p_k + \frac{\hbar}{i} \delta_{ki} \right)}_{=p_k x_i} p_i - \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} = \frac{1}{r^2} (\underline{rp})^2 - \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} \quad , \end{aligned} \quad (10.42)$$

valamint

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \underline{rp} \frac{1}{r} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} + \frac{\hbar^2}{r^2} \quad , \quad (10.43)$$

adódik, amit behelyettesítve az (10.39) egyenletbe a

$$p_r^2 = \frac{1}{r^2} \left[(\underline{rp})^2 + \frac{\hbar}{i} \underline{rp} \right] \quad (10.44)$$

kifejezést nyerjük. A fenti kifejezéshez eljuthatunk úgy is, ha kihasználjuk a p_r operátort gömbi polárkoordinátás reprezentációját,

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \left(\partial_r + \frac{1}{r} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \partial_r r \quad . \quad (10.45)$$

Ekkor ugyanis

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \partial_r r \right)^2 \quad (10.46)$$

$$= -\hbar^2 \left[\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right] \quad (10.47)$$

$$= -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \partial_r^2 r \right) \quad (10.48)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{r} \partial_r r \partial_r + \frac{1}{r} \partial_r \right] \quad (10.49)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{r^2} [r \partial_r r \partial_r + r \partial_r] \quad (10.50)$$

ami valóban az (10.44) operátor (polár)koordináta reprezentációja. Az (10.37) egyenlet alapján rögtön látjuk, hogy

$$p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \quad , \quad (10.51)$$

ami a klasszikus összefüggés analogonja azzal a különbséggel, hogy a cserelációk következtében a radiális impulzus kifejezésében megjelenik a $\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r}$ tag. Mivel az L_i operátor kommutál az L^2 , p^2 és r^2 operátorokkal, látható, hogy

$$[L_i, p_r^2] = 0 \quad . \quad (10.52)$$

A p^2 operátor polárkoordinátás alakjából

$$\begin{aligned} p^2 &= -\hbar^2 \Delta \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{r^2} \left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right) \right] , \end{aligned} \quad (10.53)$$

most már könnyen le tudjuk választani az L^2 operátor kifejezését,

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right) \quad . \quad (10.54)$$

Mivel az L^2 operátor csak a polár és azimutális szögkoordináták szerinti deriválásokat ill. azok szögfüggvényeit tartalmazza, így természetes, hogy felcserélhető az r és a p_r operátorokkal.

10.4. L^2 sajátértékei és sajátfüggvényei

Legyen $Y(\vartheta, \varphi)$ az L^2 operátor sajátfüggvénye $\hbar^2 \Lambda$ sajátértékkel,

$$-\left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right) Y(\vartheta, \varphi) = \Lambda Y(\vartheta, \varphi) \quad . \quad (10.55)$$

Egyszerű algebrai átalakítások után a

$$\sin^2 \vartheta \left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \Lambda \right) Y(\vartheta, \varphi) = -\partial_\varphi^2 Y(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (10.56)$$

egyenlethez jutunk. A fenti egyenlet megoldása a mechanikából már ismert, ezek az úgynevezett *gömbharmonikusok*

$$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = A_\ell^{|m|} \sin^{|m|}(\vartheta) P_\ell^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad , \quad (10.57)$$

ahol az $A_{\ell|m|}$ normálási együtthatók

$$A_\ell^{|m|} = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \quad (10.58)$$

A sajátértékek

$$\Lambda = \hbar^2 \ell(\ell + 1), \quad (10.59)$$

ahol ℓ természetes szám. A gömbfüggvények tulajdonságaiból belátható, hogy amennyiben

$$\begin{aligned} L &= \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)} \\ L_z &= \hbar m_\ell, \end{aligned} \quad (10.60)$$

akkor $|m| \leq \ell$. Tehát:

$$\begin{aligned} \ell &= 0, 1, 2, \dots \\ m_\ell &= -\ell, \dots, -1, 0, 1, \dots, \ell \end{aligned} \quad (10.61)$$

Az első néhány gömbharmonikus:

ℓ	m	$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \exp(\pm 2i\varphi)$

11. fejezet

Az energia operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei

A kvantummechanikának leggyakoribb alkalmazási területét éppen a kvantummechanikai részecske rendszerek (atomok, molekulák, atommagok, szilárd testek, klaszterek, vegyületek, stb.) lehetséges energiaértékeinek és az ezekhez tartozó hullámfüggvényeknek a meghatározása képezi. Mindez a Schrödinger-egyenlet megoldását jelenti, amely csupán a legegyszerűbb valóságos kvantumfizikai rendszerre, az egyetlen elektront Coulomb kölcsönhatással magához láncoló atommag esetére ismert analitikus formában.

A továbbiakban ezen legegyszerűbb kvantummechanikai rendszerek, a hidrogénatom és a hidrogénszerű ionok példáján keresztül mutatjuk be, hogy a kötött állapotban levő fizikai rendszerek energiája *kvantált*, és az (általában végtelen számú) energia-sajátértékek a megoldás során fellépő kvantumszámok segítségével egyértelműen klasszifikálhatók.

11.1. A hidrogénatom spektruma

11.1.1. A radiális Schrödinger-egyenlet

Centrális potenciál

$$V(\underline{r}) = V(r) \ , \quad (11.1)$$

esetén a

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) \quad (11.2)$$

időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldását kereshetjük a

$$\psi(\underline{r}) = P(r) Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) \quad (11.3)$$

alakban. Behelyettesítés után, a $P(r)$ függvényre a

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] P(r) = EP(r) \quad (11.4)$$

differenciálegyenletet kapjuk. Használjuk az ismert

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \partial_r^2 r \right) \quad (11.5)$$

összefüggést és vezessük be az

$$R(r) = rP(r) \quad (11.6)$$

radiális hullámfüggvényt. Ekkor a (11.4) egyenletet átírhatjuk a

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (11.7)$$

alakba, amit *radiális Schrödinger-egyenletnek* hívunk.

11.1.2. A hidrogénatom kötött állapotai

Tekintsünk egy Z rendszámú atomot! Ekkor egy elektronra

$$V(r) = -\frac{kZe^2}{r} \quad (11.8)$$

vonzó potenciál hat. Mivel a potenciál $r \rightarrow \infty$ -ben 0-hoz tart, a kötött állapotok negatív energiájúak,

$$E = -|E| \quad (11.9)$$

A (11.7) egyenletet ezért a következőképpen alakíthatjuk át,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Z\alpha}{r} + |E| \right] R(r) = 0, \quad (\alpha = ke^2) \quad (11.10)$$

Amiből:

$$\left[\frac{\hbar^2}{8m|E|} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{8m|E|} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{Z\alpha}{4r|E|} - \frac{1}{4} \right] R(r) = 0. \quad (11.11)$$

Bevezetve a

$$\xi = \frac{\sqrt{8m|E|}r}{\hbar} = \frac{2r}{r_0} \quad (11.12)$$

változót, ahol

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E|}}, \quad (11.13)$$

és az

$$\varepsilon = \frac{Z\alpha}{2|E|r_0} = \frac{Z\alpha\sqrt{2m|E|}}{2\hbar|E|} = \frac{mZ\alpha}{\hbar\sqrt{2m|E|}} = \frac{mZ\alpha}{\hbar^2}r_0 = Z\frac{r_0}{a_0}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m\alpha} = \frac{\hbar^2}{kme^2}, \quad (11.14)$$

paramétereket, a

$$\frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\varepsilon}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right] R(\xi) = 0 \quad (11.15)$$

differenciálegyenlethez jutunk. (A változócsere után a némiképp pongyola, $R(\xi) = R(r(\xi))$ jelölést használjuk.) A fenti egyenlet megoldásait könnyen megtaláljuk az értelmezési tartomány, $\xi \in (0, \infty)$, aszimptotikus pontjainak:

- $\xi \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} &= \frac{1}{4} R(\xi) \\ R(\xi) &\propto e^{-\frac{1}{2}\xi} \end{aligned} \quad (11.16)$$

- $\xi \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} &= \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} R(\xi) \\ R(\xi) &\propto \xi^{\ell+1} \end{aligned} \quad (11.17)$$

A (11.15) egyenlet megoldását, a Sommerfeld-féle polinom módszer szellemében, keressük a

$$R(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi} u(\xi) \quad (11.18)$$

alakban:

$$\frac{dR(\xi)}{d\xi} = e^{-\frac{1}{2}\xi} \left[-\frac{1}{2}u(\xi) + u'(\xi) \right], \quad (11.19)$$

$$\frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} = e^{-\frac{1}{2}\xi} \left[\frac{1}{4}u(\xi) - u'(\xi) + u''(\xi) \right], \quad (11.20)$$

melyet behelyettesítve a (11.15) egyenletbe az

$$u''(\xi) - u'(\xi) + \left[\frac{\varepsilon}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right] u(\xi) = 0 \quad (11.21)$$

egyenlethez jutunk. A $\xi \rightarrow 0$ aszimptotika miatt célszerű a megoldást

$$u(\xi) = \xi^s \sum_{i=0}^{\infty} c_i \xi^i \quad (11.22)$$

polinom alakban keresni, ahol s -et iniciális indexnek nevezik ($s > 1$). A szükséges deriválásokat elvégezve,

$$u'(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+s) c_i \xi^{i+s-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+s-1) c_{i-1} \xi^{i+s-2}, \quad (11.23)$$

$$u''(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+s)(i+s-1) c_i \xi^{i+s-2}, \quad (11.24)$$

a következő egyenletrendszert nyerjük:

$$0 = [s(s-1) - \ell(\ell+1)] c_0 \xi^{s-2} + \sum_{i=1}^{\infty} \{[(i+s)(i+s-1) - \ell(\ell+1)] c_i - [(i+s-1) - \varepsilon] c_{i-1}\} \xi^{i+s-2} = 0, \quad (11.25)$$

mely tetszőleges ξ -re akkor teljesül, ha mindegyik hatványtag együtthatója eltűnik. A legkisebb kitevőjű hatványtag együtthatóját vizsgálva ($c_0 \neq 0$),

$$s(s-1) - \ell(\ell+1) = 0 \quad (11.26)$$

amiből

$$s = \begin{cases} \ell+1 \\ -\ell \end{cases} \quad (11.27)$$

a két megoldásból nyilvánvalóan csak az $s = \ell+1$ választás szolgáltat az origóban reguláris megoldást. A többi hatványtag együtthatójából a

$$c_i = \frac{i + \ell - \varepsilon}{(i + \ell)(i + \ell + 1) - \ell(\ell + 1)} c_{i-1} = \frac{i + \ell - \varepsilon}{i(i + 2\ell + 1)} c_{i-1}, \quad (11.28)$$

$i = 1, 2, \dots$ rekurziós összefüggés adódik. Mivel a c_i/c_{i-1} hányados nagy i -re $1/i$ -hez tart, nagy ξ -re $u(\xi) \propto e^\xi$, következésképpen $R(\xi) \propto e^{\frac{1}{2}\xi}$, ami nyilvánvalóan divergens $\xi \rightarrow \infty$ esetén. Reguláris megoldást tehát csak úgy kapunk, ha $u(\xi)$ véges polinom, azaz létezik olyan $i_{\max} = 1, 2, \dots$, hogy $c_{i_{\max}-1} \neq 0$, viszont $c_{i_{\max}} = 0$. Ekkor

$$\varepsilon = i_{\max} + \ell. \quad (11.29)$$

Vezessük be az

$$n = i_{\max} + \ell \quad (11.30)$$

jelölést, amit *főkvantumszámnak* nevezünk. Nyilvánvalóan,

$$n = 1, 2, 3, \dots \text{ és } n > \ell \quad (11.31)$$

$$r_0 = \frac{na_0}{Z}, \quad (11.32)$$

valamint a sajátenergia,

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{m(kZe^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{kZe^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \\ E_n &= -\frac{kZe^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \end{aligned} \quad (11.33)$$

A hullámfüggvény:

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r/2r_0) e^{-r/r_0} Y_\ell(\vartheta, \varphi) \quad (11.34)$$

ahol $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$ az $(n+1)$ -ed fokú, $\ell+1$ -ik hatvánnyal kezdődő asszociált Laguerre-polinomokat jelöli.

12. fejezet

A spin operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei

12.1. Kísérleti bizonyítékok az elektronspin léte

A XX. század 20-as éveiben egyre inkább uralkodóvá vált az a felfogás, hogy az elektronnak saját impulzusmomentummal, *spinnel* kell rendelkeznie. Ezt az álláspontot sokféle kísérleti evidencia támasztotta alá.

12.1.1. A közös Zeeman-effektus

A XIX. század végén Zeeman holland fizikus a hidrogénszínkép tanulmányozása közben észrevette, hogy homogén mágneses tér hatására a színképvonalak kiszélesednek és felhasadnak.

A jelenség az atomi energianívók felhasadásával magyarázható. A klasszikus elektrodinamikából ismeretes, hogy a köráram mágneses teret kelt. Az atomban az \mathbf{L} impulzusmomentummal rendelkező elektron elemi köráramot képvisel, amelynek mágneses tere a kör felületére merőleges irányban

$$B = If = \left(\frac{-ev}{2\pi r} \right) r^2 \pi = -\frac{e}{2m_e} r m_e v. \quad (12.1)$$

Ennek alapján az \mathbf{L} impulzusmomentumhoz tartozó elemi mágneses momentum

$$\mathbf{M}^L = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{1}{\hbar} \mathbf{L} \equiv -\mu_B \frac{1}{\hbar} \mathbf{L}, \quad (12.2)$$

illetve a z komponens:

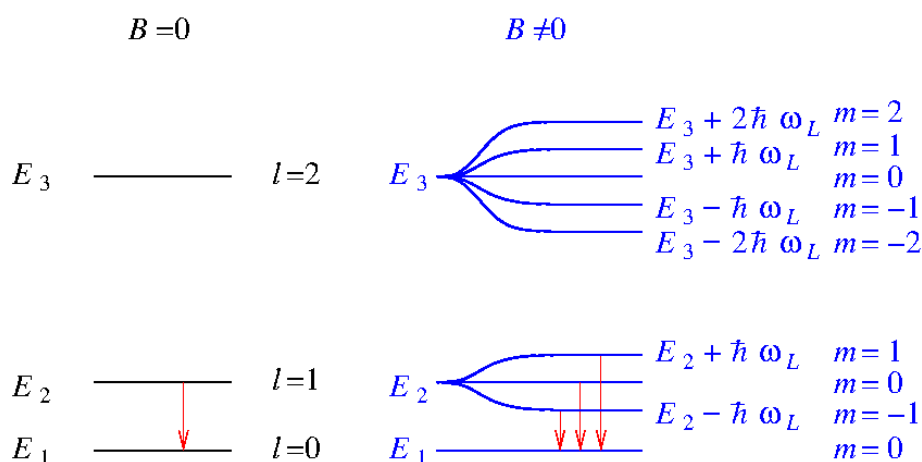
$$M_z^L = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{1}{\hbar} L_z \equiv -\mu_B \frac{1}{\hbar} L_z, \quad (12.3)$$

ahol a $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ arányossági tényező neve: Bohr-magneton. Értéke: $9,27 \times 10^{-24}$ J/T.

A $\mathbf{B} = (0, 0, \mathcal{B})$ homogén mágneses tér hatást gyakorol a mágneses dipólusra. Az ennek megfelelő potenciális energia a

$$V_{magn}^L = -(\mathbf{M}^L, \mathbf{B}) = \mu_B \frac{1}{\hbar} L_z \mathcal{B} = \mu_B m_l \mathcal{B} \quad (12.4)$$

alakba írható, amely – a teljes Hamilton-operátort módosítva – az atomi elektronnívók $[(2l+1)\text{-szeres}]$ felhasadásához vezet. Tehát pl. a $l=1$ nívó felhasadása háromszoros. Ezzel szemben a színeképek tanulmányozása arra a következtetésre vezetett, hogy az $l=2$ nívó felhasadása *ötszörös* (ld. 12.1 ábra).



12.1. ábra. A közönséges Zeeman-effektus szemléltetése.

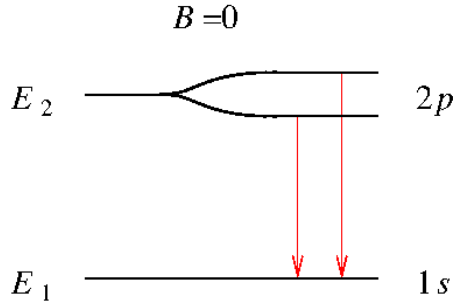
12.1.2. Anomális Zeeman-effektus

Bizonyos esetekben (pl. páratlan rendszámú atomok esetén) külső mágneses tér hiányában is észleltek nívófelhasadást a színeképek gondos tanulmányozása révén.

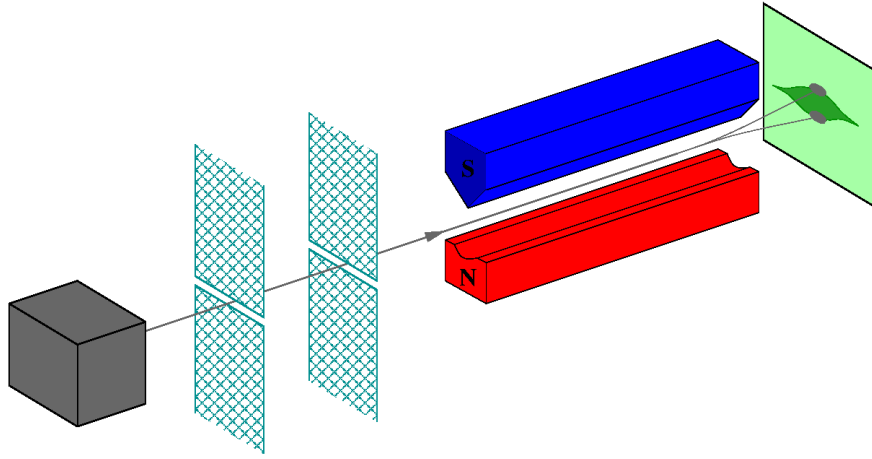
Úgy tűnt tehát, hogy az elektron egy további szabadsági fokkal rendelkezik, és ez saját impulzusmomentumban (*spin*ben) nyilvánul meg, amelyhez (töltött részecskéről lévén szó) saját mágneses momentum társul. Ez utóbbinak az atom belső mágneses terével való kölcsönhatása eredményezi aztán a megfigyelt dublett szerkezeteket (12.2).

12.1.3. Stern–Gerlach-kísérlet (1922)

Stern és Gerlach keskeny, ezüstatomokból álló nyálábot bocsátott át inhomogén mágneses téren. A tér az Ag-atom nyálábot *két részre* osztotta (lásd 12.3 ábra).



12.2. ábra. Az anomális Zeeman-effektus szemléltetése.



12.3. ábra. A Stern-Gerlach kísérlet vázlatos szemléltetése.

Mivel az Ag-atom zárt héjjal s azon kívül levő egyetlen elektronnal rendelkezik, amely az $n = 5$ és $\ell = 0$ kvantumszámmal jellemzett állapotban van, az ezüstatom teljes pályaimpulzusmomentuma (\mathbf{L}) zérus, az ebből eredő mágneses nyomaték (\mathbf{M}^L) tehát zérus. Ha létezik spin (saját impulzusmomentum), egyedül ez hordozhat mágneses nyomatékot (\mathbf{M}^S), amit meg lehet mérni *inhomogén* mágneses tér alkalmazásával. A mágneses kölcsönhatás potenciális energiája ugyanis

$$V_{\text{mágn}}^S = -(\mathbf{M}^S, \mathbf{B}), \quad (12.5)$$

és a nyalábra (az Ag-atomokra) ható erő

$$\begin{aligned} -\nabla V_{\text{mágn}}^S &= \nabla M_z^S \mathcal{B}(z) = (0, 0, F_z) \\ F_z &= M_z^S \frac{d\mathcal{B}(z)}{dz} \end{aligned} \quad (12.6)$$

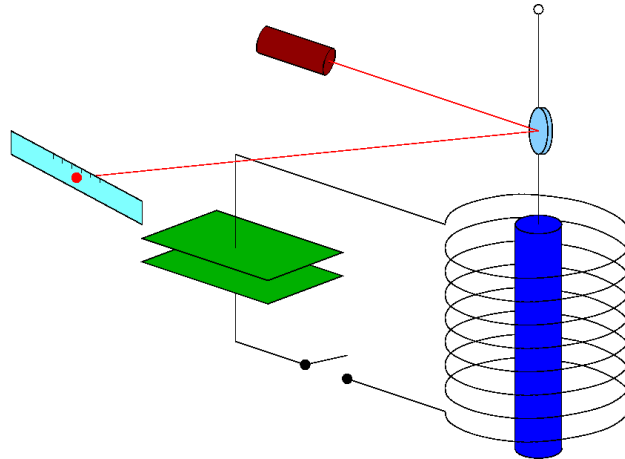
F_z az eltérülés mértékéből meghatározható, $d\mathcal{B}(z)/dz$ kísérleti adat, így M_z^S mérhető. A mérések $M_z^S = \mp\mu_B$ értéket szolgáltatottak az ezüst atom külső elektronjának mágneses momentumára. Ez az eredmény az elektron saját impulzusmomentumának z -komponenséhez felelő kvantumszámot rendel, ugyanis

$$M_z^S = \mp\mu_B = -(2\mu_B)m_s \rightarrow m_s = \pm\frac{1}{2} \quad (12.7)$$

($m_s \in \mathbb{Z}$ a nyaláb legalább három részre való szakadását jelentené). Egyúttal kifejezi azt az érdekes körülményt is, hogy az elektron saját impulzusmomentumához *kétszer annyi* ($2\mu_B$) mágneses momentum tartozik, mint a pályamozgáshoz. Az elektron saját impulzusmomentumát \mathbf{S} -sel jelölve, a spinből eredő mágneses momentum tehát a következőképpen írható:

$$\mathbf{M}^S = -2\mu_B \frac{1}{\hbar} \mathbf{S} \quad (12.8)$$

12.1.4. Einstein-de Haas kísérlet (1915)



12.4. ábra. Az Einstein-de Haas kísérlet vázlatos szemléltetése.

Einstein és de Haas eredetileg azt vizsgálta, vajon igaz-e az a feltételezés, hogy az anyagok mágnesezhetőségéért (a ferromágnességéért) az $\ell \neq 0$ impulzusmomentummal jellemezhető és ezért elemi köráramot képviselő (s így mágneses momentumot hordozó) elektronok pályá-impulzusmomentumának egyirányú beállása a felelős.

Ezt az eredményt erősíti meg a következő kísérlet is.

A 12.4 ábrán látható elrendezésben vékony szálon függő vashengert árammal átfolyt tekercsbe helyeztek. A tekercsben kialakuló mágneses tér egyirányba állítja be az (i -vel

jelölt) elemi köráramok mágneses momentumát, amelynek eredője egyenesen arányos az elemi impulzusnyomatékok eredőjével:

$$\frac{\sum_i |\mathbf{M}_i|}{\sum_i |\mathbf{L}_i|} = \frac{M}{L} = \mu_B/\hbar, \quad (12.9)$$

az arányossági tényező $1\mu_B$ Bohr-magneton (per \hbar).

A tekercsen átfolyó áram irányának megváltoztatása az elemi köráramoknak megfelelő parányi „iránytűk” (mágneses momentumok) átfordulását eredményezi, amely az elemi impulzusmomentumok ellentettre vátozásával jár együtt. Az impulzusmomentum megmaradásának törvénye szerint ezt az impulzusmomentum változást a henger mérhető elfordulása kompenzálja, amit a torziós szátra erősített tükör segítségével meg lehet figyelni és mérni ($\Delta L_{mért}$). Ugyancsak mérni lehet a vashenger mágnesezettségét és az átmágnesezésből eredő mágneses tér változást ($\Delta M_{mért}$). A két mérhető mennyiség arányára Einstein és de Haas a

$$\frac{\Delta M_{mért}}{\Delta L_{mért}} = 2\mu_B/\hbar \quad (12.10)$$

értéket kapták, amely a 2-es faktor megjelenése miatt csak úgy értelmezhető, hogy a ferromágnesség *nem* az elektronok pályaimpulzusmomentumával kapcsolatos, hanem az elektronok saját impulzusmomentumával, azaz spinjével. (Ezt az értelmezést csak később, Compton, Uhlenbeck, Goudschmidt, Pauli és Heisenberg munkássága révén sikerült megadni.)

12.2. A spinoperátor sajátértékei és sajátfüggvényei

A fenti eredmények alapján megérthetjük a 19. ábrán bemutatott nívóséma multiplisitását. A $\mathbf{B} = (0, 0, \mathcal{B})$ z -irányú homogén mágneses térrel való kölcsönhatás révén keletkező

$$V_{mágn} = -(\mathbf{M}^L + \mathbf{M}^S, \mathbf{B}) = \mu_B \mathcal{B} \frac{1}{\hbar} (L_z + 2S_z) = \mu_B \mathcal{B} (m_\ell + 2m_s) \quad (12.11)$$

potenciális energiaoperátor $2(2\ell + 1)$ -szeres nívófelhasadást eredményez, amelyből $\ell = 1$ esetén az egyik nívó kétszeresen degenerált ($m_s = \pm 1/2$ és $m_\ell = \mp 1$).

A fenti eredmény implicite tartalmazza a spin z -komponensének sajátérték-egyenletét:

$$S_z \chi_s^{m_s} = \hbar m_s \chi_s^{m_s}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (12.12)$$

ahol $\chi_s^{m_s}$ a spinoperátor négyzetének is sajátfüggvénye:

$$\mathbf{S}^2 \chi_s^{m_s} = \hbar^2 s(s+1) \chi_s^{m_s}, \quad s = \frac{1}{2}. \quad (12.13)$$

A spinoperátor a pálya-impulzusmomentummal azonos felcserélési szabályoknak tesz eleget:

$$\begin{aligned}
[S_x, S_y] &= i\hbar S_z, \\
[S_z, S^2] &= 0. \\
[\mathbf{S}, \mathbf{r}] &= 0 \\
[\mathbf{S}, \mathbf{p}] &= 0 \\
[\mathbf{S}, \mathbf{L}] &= 0
\end{aligned} \tag{12.14}$$

Ez elegendő a spinoperátor és spinsajátfüggvény megalkotásához, amelyeknek a leginkább használatos reprezentációban felírt alakját levezetés nélkül közöljük $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$, $\boldsymbol{\sigma}$ komponensei az ún. *Pauli-matrixok*:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.15}$$

$$\begin{aligned}
[\sigma_x, \sigma_y] &= 2i\sigma_z \\
[\sigma_z, \sigma^2] &= 0
\end{aligned} \tag{12.16}$$

$$\begin{aligned}
\alpha &\equiv \chi_{1/2}^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\
\beta &\equiv \chi_{1/2}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{12.17}$$

Ortonormalitás:

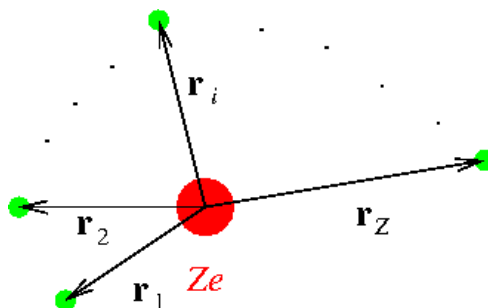
$$\begin{aligned}
\chi_s^{m_s*} \chi_{s'}^{m'_s} &= \delta_{ss'} \delta_{m_s m'_s} \\
s &= \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}.
\end{aligned} \tag{12.18}$$

13. fejezet

Periódusos rendszer. Atomok

Ebben a fejezetben sokat fogunk hivatkozni a máshonnan már ismert Pauli-elvre, amely szerint két elektron nem lehet ugyanabban az állapotban, azonban ezt csak később, az 15 fejezetben fogjuk belátni.

Az eddigiek elegendők ahhoz, hogy a kvantummechanika alapján kvalitatíve értelmezzük a *periódusos rendszert*, amely a fizikának és kémiának sokáig rejtélyét képezte.



13.1. ábra. Atomi kordináták egy atommag körül.

Tekintsünk egy Z –rendszámú atomot, amely Z számú elektront tartalmaz (13.1 ábra). Az atom Hamilton operátora

$$H_Z(1, 2, \dots, Z) = \sum_{i=1}^Z H(i) + \sum_{i \neq j}^Z V(i, j) \quad (13.1)$$

alakban írható fel, ahol

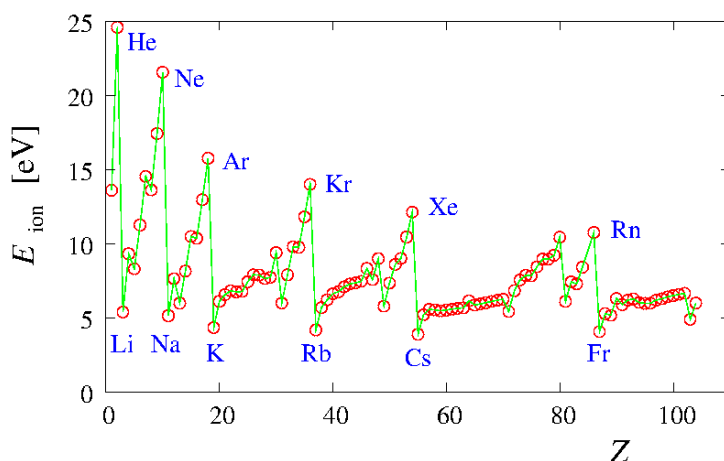
$$V(i, j) = k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (13.2)$$

két elektron (taszító) Coulomb-kölcsönhatását jelenti, míg

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{r_i} - k\frac{Ze^2}{r_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{r_i} - k\frac{(\sqrt{Z}e)^2}{r_i} \quad (13.3)$$

az i -edik elektron kinetikus energiáját, valamint a Ze töltésű maggal való (vonzó) Coulomb kölcsönhatását ($k = 1/4\pi\epsilon_0$). Elhanyagolva a $V(i, j)$ elektronkölcsönhatási tagot, felírhatjuk a Z rendszámú atom E_Z (közelítő) kötési energia képletét:

$$E_Z \approx E_1 \sum_{i=1}^Z \frac{1}{n_i^2}. \quad (13.4)$$



13.2. ábra. Atomok első ionizációs energiája a rendszám függvényében eV egységekben. Az adatok forrása: [1]

Amennyiben nem működne a Pauli-elv, és minden elektron az $n_i = 1$ -es (alap)állapotot foglalhatná el, akkor a képlet a kötési energiára monoton változást jósolna Z -ben, ellentétben a tapasztalt *periódikus* változással (13.2. ábra). Az atomok fizikai és kémiai tulajdonságai, így a kötési energiák is, periódikusan változnak a Z rendszám függvényében. A periódusokat lezáró elem jele, a Z rendszám és a ΔZ a 13.1 táblázatban található.

Az 13.1 és 13.2 táblázatban előforduló számok hasonlósága szembeszökő, és reményt nyújt arra nézve, hogy egyedül a Pauli-elv alkalmazásával megérthetjük a periódusos rendszerben kifejeződő fizikai és kémiai szabályosságokat. Ehhez azonban még egy fizikai megjegyzést kell tennünk. A magasabb héjakban csoportosuló, valamint a magasabb impulzusmomentummal rendelkező elektronok a magtól távolabbra helyezkednek el, mint az alacsonyabb héjban levő társaik. Ennek következtében számukra az effektív magtöltés

elem	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Z	2	10	18	36	54	86
ΔZ		8	8	18	18	32

13.1. táblázat. A nemesgázok rendszáma és távolságuk.

főhéj	K	L	M	N	alhéj	s	p	d	f
n	1	2	3	4	ℓ	0	1	2	3
$2n^2$	2	8	18	32	$2(2\ell + 1)$	2	6	10	14

13.2. táblázat. Az atomhéjakon található pályák és degeneráltságuk.

kisebb, le van árnyékolva a belső pályán mozgó társaik által. Így az egyes elektronok valójában egy $V(r) = -Ze^2/r + z_{nl}(r)e^2/r$ potenciáltérben mozognak, ahol a $z_{nl}(r)$ árnyékoló függvény állapotfüggő. Mindez azt eredményezi, hogy az elektronok energiája kis mértékben az ℓ mellékkvantumszámtól is függ.

Ezek után a periódusos rendszert a következőképpen írhatjuk le.

- *Első periódus:* $n = 1$, $\ell = 0$. Az (1s) héjban mindössze $2 \cdot 1^2 = 2$ elektron lehet. A H-atom esetén megkezdődik, és a He-atommal már le is záródik az $n = 1$ -es főhéj.
- *Második periódus:* $n = 2$, $\ell = 0, 1$. Az $n = 2$ -es főhéjban $2 \cdot 2^2 = 8$ elektron foglalhat helyet. A héj betöltődése az energetikailag kedvezőbb helyzetet jelentő (2s) alhéj betöltődésével kezdődik (Li-atom). A Be-atommal befejeződik a (2s) alhéj feltöltődése, így a B-atommal megkezdődik a következő alhéj, a (2p) felépülése (B, C, N, O). Az alhéjba tartozó elektronok száma a F-atom esetén öt, míg a maximális betöltöttség – 6 elektron a (2p) héjon – a neon (Ne) esetén valósul meg.
- *Harmadik periódus:* $n = 3$, $\ell = 0, 1$. Ebben a periódusban ugyanúgy 8 elem foglal helyet mint az előzőben, mivel csak az s és p alhéj töltődik be. A periódus Na-mal kezdődik, Mg-mal folytatódik, ahol a 3s alhéj telítetté válik. Ezután a 3p alhéj feltöltődésével folytatódik a periódus (Al, Si, P, S), amelynek utolsó előtti eleme a halogének csoportjába tartozó klór (Cl), míg az utolsó a nemesgáz argon (Ar).
- *Negyedik periódus:* $n = 4$, $\ell = 0$; $n = 3$, $\ell = 2$. Ebben a periódusban előbb az energetikailag kedvezőbb 4s héj töltődik be: K, Ca. Ezután folytatódik a még üres (3d) alhéj feltöltődése a szkandiummal (Sc); az alhéj fokozatos betöltődése olyan fontos fémeket ad, mint a Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Ezután a 4p héj következik. A periódus utolsó előtti eleme a halogén Br, az utolsó a nemesgáz Kr.

- Hasonló módon épül föl az 5. *periódus*, amelyben először az (5s) héj töltődik be (Rb, Sr), majd folytatódik a (4d) héj feltöltődése (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh), amely a Pd-mal záródik. Ez utóbbi elem mégsem nemesgáz, mivel a (4d) héj a közelfekvő (5s) szint miatt nem stabilis, más elektronokkal való kölcsönhatása révén könnyen átrendeződik. A periódus utolsó előtti eleme a jód (J, vagy I), amelyben egy elektron hiányzik ahhoz, hogy az (5p) héj teljesen betöltődjön. A betöltődés a nemesgáz xenonnal (Xe) valósul meg.
- A 6. *periódusban* a (6s), (5d), valamint a (6p) héjak töltődnek fel, kezdve az alkáli fém típusú céziummal (Cs), folytatódva a földfémekhez tartozó báriummal (Ba), utolsó előtti elemként az antimonnal (At), végén pedig a nemesgáz típusú emanációval (Em), vagy másnéven radonnal (Rn). Az (5f) és (5g) pályák üresen maradnak a magas impulzusmomentumhoz tartozó szintek magas energiaszükséglete miatt.
- A 7. *periódus* összes elemét nem ismerjük, mivel az ide tartozó elemek atommagjai nagy töltésük miatt instabilak. Mindenesetre a (7s) héj töltődik fel az első oszlopba tartozó franciummal (Fr), és a második oszlopba tartozó rádiummal (Ra). Ezután az (5f) héj feltöltődése indul be: Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, stb.

Mármost könnyen megérthetjük a periódusos rendszer bizonyos jellegzetességeit. A nemesgázok *lezárt* elektronkonfigurációval rendelkeznek, ezért nem mutatnak vegyülésre hajlandóságot, még önmagukkal sem. A nemesgázok (He, Ne, Ar, Kr, Xe) atomos állapotban vannak.

Az első oszlopba tartozó alkáli fémeknek {nemesgáz + külső elektron} szerkezete van. Ezért érthető, hogy heves reakciókra képes az utolsó előtti oszlopban álló halogénnel, amelyeknek viszont eggyel kevesebb elektronjuk van a nemesgáz konfigurációhoz képest. (Sók képződnek.)

Az alkáli *fémeket* azért hívjuk fémnek, mert könnyen leadható külső elektronnal rendelkeznek. Mint későbbi tanulmányainkban látni fogjuk, a fémes jelleggel azok az elemek rendelkeznek, amelyek le tudnak adni egy vagy két elektront a vezetési sávba. A második oszlopba tartozó *kétvegyértékű* földfémek már *két* elektronjuk révén tudnak vegyületet képezni.

Az *egyvegyértékű* halogének *egy* elektron felvételével az energetikailag kedvezőbb nemesgáz konfiguráció kialakítására törekednek. Az elektronfelvétel nemfémes jelleget kölcsönöz ezen utolsó előtti oszlopba tartozó elemeknek (a halogének gáz-, ill. folyadék állapotban fordulnak elő).

Ezek után könnyen megérthetjük a kvantummechanikai tanulmányunkban eddig előfordult nevezetes elemek tulajdonságait, amelyeket elektronszerkezetük határoz meg.

Másik példa a Stern–Gerlach-kísérletben előforduló ezüst (Ag) atom elektronszerkezete, amely a következőképpen írható fel:

$$(1)^2(2)^8(3)^{18}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1. \quad (13.5)$$

A teljes pálya impulzusmomentum zérus, a teljes spin viszont $\ell_s = 1/2$, amelynek értékét a legkülső pályán levő egyetlen elektron határozza meg.

Az a tény, hogy rendszámban egymáshoz közel álló elemek teljesen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságot mutatnak, míg egymástól nagyon különböző rendszámú elemek hasonló fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek, a fizikának és kémiának sokáig megoldatlan rejtélye volt. A periódusos rendszer értelmezését méltán tarthatjuk a kvantummechanika egyik diadalaként számon. A rendezőelv, mint láttuk, a Pauli-elv volt, amely az azonosság elvéből fakadt ld. [15.1](#) fejezet. Ezért kimondhatjuk, hogy a részecskék megkülönböztethetlensége nem tudásunk hiányos voltát tükrözi, hanem a természet egyik törvényét fejezi ki. A Pauli-elvnek nagy szerepe van a kémiai kötés, a telítettség, valamint a vegyértékek létrejöttében, ill. magyarázatában.

14. fejezet

Perturbációszámítás

14.1. Az időtől független perturbációszámítás

A közelítő módszerek közül kiemelkedően fontos a perturbációszámítás. Alkalmazására akkor van lehetőség, amikor a H Hamilton-operátor két részre bontható,

$$H = H_0 + V, \quad (14.1)$$

egy ún. nemperturbált részre, amelynek megoldása ismert:

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (14.2)$$

valamint egy V perturbációra, amelynek hatása „gyenge”.

Ebben az alfejezetben olyan perturbációkkal foglalkozunk, amelyek nem függenek az időtől. Ezt a fajta közelítő számítást első kidolgozójáról Schrödinger-féle perturbációszámításnak nevezzük. Két esetet különböztetünk meg aszerint, hogy a perturbálatlan probléma elfajult, vagy nem elfajult.

14.1.1. A perturbálatlan probléma nem elfajult esetében

Célunk a teljes Schrödinger-egyenlet

$$(H - E_k)\psi_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (14.3)$$

megoldásának előállítása a nemperturbált $\psi_k^{(0)}$ megoldások teljes rendszere szerint. (Végig feltesszük, hogy ez a rendszer spektruma diszkrét, jóllehet folytonos spektrum esetére is érvényesek a megállapítások.) Ennek érdekében bevezetünk egy $0 \leq \lambda \leq 1$ valós paramétert s az eredeti probléma helyett a $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ módosított probléma

$$(H_0 + \lambda V - E_k(\lambda))\psi_k(\lambda) = 0, \quad (14.4)$$

ahol $k = 1, 2, \dots$.

A Schrödinger-féle perturbációs számítás *alapfeltevése* az, hogy az $E_k(\lambda)$ energia és a $\psi_k(\lambda)$ megoldás analitikus függvénye a λ (csatolási) állandónak, és így ezek hatványsorba fejthetők λ szerint:

$$\begin{aligned} E_k(\lambda) &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots, \\ \psi_k(\lambda) &= \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots. \end{aligned} \quad (14.5)$$

($\lambda = 0$ esetén nyilván a nemperturbált megoldásokat kapjuk, $\lambda = 1$ esetén pedig a keresett probléma megoldásait, amelyek a perturbáció „gyengesége” folytán konvergensek.) Helyettesítsük be ezt a sorfejtést a fenti Schrödinger-egyenletbe!

$$[H_0 - E_k^{(0)} + \lambda(V - E_k^{(1)}) - \lambda^2 E_k^{(2)} - \lambda^3 E_k^{(3)} - \dots][\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots] = 0 \quad (14.6)$$

ahol $k = 1, 2, \dots$. Tetszőleges λ -ra az egyenlet akkor elégíthető ki, ha λ minden hatványának együtthatója zérus:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0, \\ \lambda^1 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0, \\ \lambda^2 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(2)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(0)} = 0, \\ \lambda^3 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(3)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(2)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(1)} - E_k^{(3)}\psi_k^{(0)} = 0, \\ \dots : & \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ \lambda^n : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(n)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(n-1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(n-2)} - \dots - E_k^{(n)}\psi_k^{(0)} = 0. \end{aligned} \quad (14.7)$$

Ezek azok az egyenletek, amelyek különböző rendben szukcesszíve meghatározzák az energiát, ill. a hullámfüggvényt. A nulladik rend, (λ^0) egyenlet, például azonosan megegyezik a nemperturbált problémával, amelyet ismerünk. A (λ^1) egyenletből az elsőrendű korrekciót kapjuk és így tovább. Ahhoz, hogy a megoldásokhoz lépésről-lépésre eljussunk, ki kell használni azt a tényt, hogy a nemperturbált megoldások, valamint a teljes megoldások (orto)normáltak:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle &= \delta_{kl}, \\ \langle \psi_k | \psi_k \rangle &= 1, \end{aligned} \quad (14.8)$$

tetszőleges $k, l = 1, 2, \dots$ értékekre. Mármost ahhoz, hogy a $\psi_k \rightarrow \psi_k^{(0)}$, miközben $\lambda \rightarrow 0$ követelmény teljesüljön, a ‘kereszt-normát’ a következőképpen definiáljuk tetszőleges $k, l = 1, 2, \dots$ értékekre:

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k \rangle = 1 \quad (14.9)$$

Ebból viszont azonnal következik, hogy a különböző rendű megoldások a nemperturbált megoldásra ortogonálisak (összhangban azzal, hogy a különböző λ hatványok együtthatóinak el kell tűnnie):

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(i)} \rangle = 0, \quad (14.10)$$

ahol $k = 1, 2, \dots$, illetve $i = 1, 2, \dots$. Ezek kihasználásával kaphatjuk meg a különböző korrekciókat. Pl. az elsőrendűt úgy, hogy (λ^1) -nel jelölt egyenletet balról beszorozzuk $\psi_k^{(0)*}$ -gal és integráljuk a változók szerint. Az így nyert

$$\langle \psi_k^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | (V - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.11)$$

egyenletből az első tag eltűnése miatt (H_0 hermitikus!) az elsőrendű energiakorrekció képlete:

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle. \quad (14.12)$$

Másrészt $j \neq k$ esetén a $\psi_j^{(0)*}$ -gal képezett matrixelem összefüggésből:

$$\langle \psi_j^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} | (V - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.13)$$

azaz az

$$(E_j^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.14)$$

egyenletből a nullad- és elsőrendű megoldások átfedésére kapjuk:

$$c_{jk}^{(1)} \equiv \langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (14.15)$$

Ezek az átfedési (ill. kifejtési együtthatók) felhasználhatók a hullámfüggvény elsőrendű korrekciójának meghatározására. Jól látszik, hogy miért volt szükséges feltételünk a nem elfajultság.

A hullámfüggvények kifejthető a $\psi_j^{(0)}$ -k teljes rendszere szerint:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_j c_{jk}^{(1)} \psi_j^{(0)} = c_{kk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} c_{jk}^{(1)} \psi_j^{(0)}. \quad (14.16)$$

Az ismeretlen $c_{kk}^{(1)}$ együtthatót $\psi_k^{(1)}$ normáltsága rögzíti.

A hullámfüggvény első rendig korrekt kifejezése tehát ($\lambda = 1$):

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = (1 + c_{kk}^{(1)}) \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}. \quad (14.17)$$

Az energia elsőrendig korrekt kifejezése pedig:

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} = E_k^{(0)} + \langle \psi_k^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle. \quad (14.18)$$

14.1.2. A perturbálatlan probléma elfajult esetében

Abban az esetben, ha a perturbálatlan probléma k -adik szintje p -szeresen elfajult azaz

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \quad (14.19)$$

$k = 1, 2, \dots$, és $\alpha = 1, 2, \dots p$. Az előző megfontolások kismértékű változtatással érvényben maradnak. Az eredeti probléma helyett most is a $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ módosított problémát oldjuk meg,

$$(H_0 + \lambda V - E_{k\alpha}(\lambda))\psi_{k\alpha}(\lambda) = 0, \quad (14.20)$$

($\lambda = 0$ esetén nyilván a p -szeresen elfajult nemperturbált megoldásokat kapjuk, $\lambda = 1$ esetén pedig, mint látni fogjuk, a keresett probléma már nem elfajult megoldásait.)

Az $E_{k\alpha}(\lambda)$ energiát és a $\psi_{k\alpha}(\lambda)$ megoldást (a perturbáció gyengesége folytán konvergens) hatványsorba fejtjük a λ csatolási állandó szerint:

$$\begin{aligned} E_{k\alpha}(\lambda) &= E_k^{(0)} + \lambda E_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{k\alpha}^{(2)} + \dots \\ \psi_{k\alpha}(\lambda) &= \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (14.21)$$

Ezt a sorfejtést a megoldandó Schrödinger-egyenletbe helyettesítve a

$$[H_0 - E_k^{(0)} + \lambda(V - E_{k\alpha}^{(1)}) - \lambda^2 E_{k\alpha}^{(2)} - \lambda^3 E_{k\alpha}^{(3)} - \dots][\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots] = 0, \quad (14.22)$$

összefüggést kapjuk. A „ λ minden hatványának együtthatója zérus” feltételből nyerjük:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \lambda^1 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(1)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \lambda^2 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(2)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(1)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \lambda^3 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(3)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(2)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(1)} - E_{k\alpha}^{(3)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \dots : & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lambda^n : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(n)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(n-1)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(n-2)} - \dots - E_{k\alpha}^{(n)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \end{aligned} \quad (14.23)$$

A nulladik rend itt is azonosan megegyezik a nemperturbált problémával.

A (λ^1) -vel jelölt egyenletből az elsőrendű korrekciót úgy kapjuk, hogy balról beszorozzuk $\psi_{k\alpha'}^{(0)*}$ -gal és integráljuk a változók szerint. A kapott egyenlet

$$\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.24)$$

első tagja eltűnik H_0 hermitikussága miatt, a második tag pedig a következő összefüggést szolgáltatja az elsőrendű energiakorrekció meghatározására:

$$E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\alpha'} = \langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | V \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle. \quad (14.25)$$

Ez $\alpha = \alpha'$ esetén akkor határozza meg az energiakorrekciót, ha $\alpha \neq \alpha'$ esetén egyben $\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | V \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle = 0$ is teljesül. Azaz, ha a V perturbáció matrixelemei diagonálisak a perturbálatlan probléma $\psi_{k\alpha}^{(0)}$ ($k = \text{fix}, \alpha = 1, 2, \dots, p$) sajátfüggvényeinek alterében.

Ez általában nem szokott teljesülni a rendelkezésre álló perturbálatlan megoldások esetén, viszont egy uniter transzformációval mindig található egy olyan bázis, amelyben V diagonális. Jelöljük ezt a bázist felülvonással, azaz $\alpha = 1, 2, \dots, p$ -re

$$\bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} = \sum_{\alpha'=1}^p a_{\alpha\alpha'} \psi_{k\alpha'}^{(0)}, \quad (14.26)$$

már az a transzformált bázis, amelyre egyrészt kikötjük az ortonormalitást:

$$\delta_{\alpha\alpha'} = \langle \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} | \bar{\psi}_{k\alpha'}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha'\alpha'''} \langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \rangle \quad (14.27)$$

$$= \sum_{\alpha''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha'\alpha''} = \sum_{\alpha''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha''\alpha'}^T, \quad (14.28)$$

(amely eredmény mátrix alakban felírt formájából látszik legkönnyebben, hogy az \mathbf{a} matrix uniter: $\mathbf{I} = \mathbf{a}^* \mathbf{a}^T \rightarrow \mathbf{a}^* = (\mathbf{a}^T)^{-1}$: unitaritási feltétel), másrészt megköveteljük, hogy a potenciál-matrix diagonális legyen:

$$E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\alpha'} = \langle \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} | V \bar{\psi}_{k\alpha'}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha'\alpha'''} \langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | V \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \rangle \quad (14.29)$$

$$= \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* V_{k\alpha'', k\alpha'''} a_{\alpha'''\alpha'}^T, \quad (14.30)$$

ahol bevezettük a

$$V_{k\alpha'', k\alpha'''} = \langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | V \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \rangle \quad (14.31)$$

jelölést a potenciál-matrixra. Matrix alakba írva (és elhagyva a k állapotindexet) kapjuk az áttekinthetőbb

$$\mathbf{E}^{(1)} = \mathbf{a}^* \mathbf{V} \mathbf{a}^T \quad (14.32)$$

egyenletet, amely az $\mathbf{a}^* = (\mathbf{a}^T)^{-1}$ uniter-feltétel kihasználásával

$$\mathbf{a}^T \mathbf{E}^{(1)} = \mathbf{V} \mathbf{a}^T \quad (14.33)$$

formába írható, azaz (továbbra is elhagyva a fix k indexet, és emlékezve arra, hogy $\mathbf{E}^{(1)}$ diagonális) a

$$\sum_{\alpha'=1}^p V_{\alpha\alpha'} a_{\alpha''\alpha'} - E_{\alpha''}^{(1)} a_{\alpha''\alpha} = 0 \quad (14.34)$$

homogén lineáris egyenlet rendszert kaptuk az ismeretlen $a_{\alpha\alpha'}$ együtttható-matrix meghatározására. Ennek triviálistól különböző megoldása akkor van, ha a

$$D = \begin{vmatrix} V_{11} - E_{\alpha}^{(1)} & V_{12} & \dots & V_{1p} \\ V_{21} & V_{22} - E_{\alpha}^{(1)} & \dots & V_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{p1} & V_{p2} & \dots & V_{pp} - E_{\alpha}^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (14.35)$$

ahol $\alpha = 1, 2, \dots, p$ és $k = \text{fix}$) ún. *szekuláris determináns* eltűnik. Ez a feltétel elegendő a p -számú (nem feltétlen különböző) $E_{k\alpha}^{(1)}$ energiakorrekció meghatározására, amely révén a teljes energia elsőrendig korrekt értéke

$$E_{k\alpha} = E_k^{(0)} + E_{k\alpha}^{(1)} \quad (14.36)$$

A hullámfüggvény elsőrendű korrekcióját az uniter transzformációnak alávetett, teljes rendszert képező nemperturbált probléma sajátfüggvényei szerinti kifejtéssel

$$\psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_{j\alpha'} c_{k\alpha,j\alpha'}^{(1)} \bar{\psi}_{j\alpha'}^{(0)} \quad (14.37)$$

határozhatjuk meg a fentebb vázolt módon. E kifejtést behelyettesítve a $\bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)}$ -al felírt (λ^1) -vel jelölt egyenletbe, majd balról $\psi_{l\alpha''}^{(0)*}$ -gal ($l \neq k$) beszorozva és integrálva a változókra, az ismeretlen $c_{k\alpha,j\alpha'}^{(1)}$ együttthatókra a

$$c_{k\alpha,j\alpha'}^{(1)} = \frac{\langle \psi_{k\alpha}^{(0)} | V \psi_{j\alpha'}^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (14.38)$$

képletet nyerjük, amely révén a hullámfüggvény elsőrendig korrekt alakja a következő:

$$\psi_{k\alpha} = \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} + \psi_{k\alpha}^{(1)} = (1 + c_{k\alpha;k\alpha}^{(1)}) \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} + \sum_{j \neq k} \sum_{\alpha'} \frac{\langle \psi_{k\alpha}^{(0)} | V \psi_{j\alpha'}^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \bar{\psi}_{j\alpha'}^{(0)}. \quad (14.39)$$

Itt $c_{k\alpha;k\alpha}^{(1)}$ a normálásból határozható meg.

Az elsőrendű korrekciók gyakran elegendő felvilágosítással szolgálnak a perturbáció okozta effektusokról.

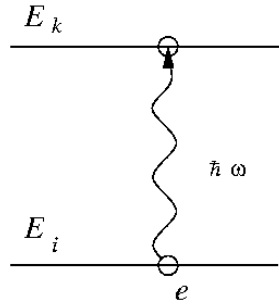
14.2. Időfüggő perturbációszámítás

Amennyiben egy atomot fénnel besugárzunk, a foton elektromágneses tere erőhatást gyakorol a $-e$ töltésű elektronra. A mágneses erőhatás az alapállapotban lévő elektronra sokkal kisebb, mint az elektromos, ezért jó közelítésben a fénysugárzás hatását az elektromágneses tér

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \sin \omega t \quad (14.40)$$

elektromos komponense okozza. Az elektronra gyakorolt erő és az ennek következtében keletkező potenciális energia egy \mathbf{r} távolság megtétele után a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} -\nabla V &= \mathbf{F} = -e\mathcal{E} \\ V(\mathbf{r}, t) &= \int_0^{\mathbf{r}} \mathbf{F} d\mathbf{s} = \mathbf{F}\mathbf{r} = e(\mathcal{E}_{0x}x + \mathcal{E}_{0y}y + \mathcal{E}_{0z}z) \sin \omega t. \end{aligned} \quad (14.41)$$



14.1. ábra. A fény okozta gerjesztés szemléltetése.

Az elektron energiájának operátora

$$H = H_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, t), \quad (14.42)$$

ahol H_0 meghatározza az elektron $\varphi_i(\mathbf{r})$ stacionárius állapotait,

$$H_0(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r}), \quad (14.43)$$

amelyeket ismertnek tételezünk fel. Az elektromágneses tér okozta $V(t)$ potenciális energia időfüggő, ezért az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [H_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, t)]\Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (14.44)$$

állapotegyenlet nem szeparálható az \mathbf{r} és t koordinátákban. (A továbbiakban az \mathbf{r} függés explicit feltüntetésétől általában eltekintünk, mert r jelölést fogunk használni a futó

állapotindex kvantumszámra.) Ez azt is jelenti, hogy egy $\Psi_i(t)$ állapot nem írható fel a $\varphi_i e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$ stacionárius alakban, energiája nem lesz örökké E_i . A $\Psi_i(t)$ állapot időbeli változásának ismeretére azonban mégis szükségünk van az atomszínképek és az intenzitásviszonyok megértéséhez.

A megoldást az időfüggő (Dirac-féle) perturbációs számítás segítségével kapjuk meg.

Mivel a $\varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t}$ stacionárius megoldások teljes rendszert képeznek, kifejtethetjük szerintük a keresett $\Psi_i(t)$ állapotokat:

$$\Psi_i(t) = \sum_r c_{ri}(t) \varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t}, \quad (14.45)$$

ahol az állapot nemtriviális időfüggését a kifejtési együtthatókra hárítottuk át. A megoldást a

$$\Psi_i(0) = \varphi_i \quad (14.46)$$

kezdeti feltétellel rögzítjük, ami a kifejtési együtthatókra a

$$c_{ri}(0) = \delta_{ri} \quad (14.47)$$

feltételt szolgáltatja (sajátállapotból indulunk).

A (14.45) alatti Ansatz-ot behelyettesítve az állapotegyenletbe, nyerjük:

$$\sum_r i\hbar \left(\frac{\partial c_{ri}(t)}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} E_r c_{ri}(t) \right) \varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t} = \sum_r c_{ri}(t) [E_r + V(t)] \varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t}. \quad (14.48)$$

Egyszerűsítve, valamint mindkét oldalt balról $\varphi_k^* \exp(iE_k t/\hbar)$ stacionárius állapotfüggvénnyel beszorozva és a térkoordinátákra kiintegrálva kapjuk a következő összefüggést:

$$\sum_r i\hbar \frac{\partial c_{ri}}{\partial t} \delta_{kr} e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_r) t} = \sum_r c_{ri} \langle \varphi_k | V \varphi_r \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_r) t}. \quad (14.49)$$

Bevezetve a $V_{kr} = \langle \varphi_k | V \varphi_r \rangle$ és $\omega_{kr} = (E_k - E_r)/\hbar$ jelöléseket és elvégezve a bal oldali összegzést, kapjuk a kifejtési együtthatókat meghatározó

$$\frac{dc_{ki}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_r V_{kr}(t) c_{ri} e^{i\omega_{kr} t} \quad (14.50)$$

egyenletrendszert, amely ekvivalens az állapotegyenlettel. Az időfüggő perturbációs számítás alapját képező (14.50) alatti egyenletet integrálás után szukszcesszív approximációval oldhatjuk meg abban az esetben, ha a perturbáló $V(t)$ potenciál gyenge (azaz a $V_{kr}(t)$ matrixelemek kicsik):

$$c_{ki}^{(n+1)}(t) = c_{ki}^{(n)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_r \int_0^t V_{kr}(\tau) e^{i\omega_{kr} \tau} c_{ri}^{(n)}(\tau) d\tau. \quad (14.51)$$

Amennyiben a $V(t)$ perturbáció gyenge (azaz $V_{kr}t/\hbar \ll 1$), a rendszer egy ideig a kiinduló állapot közelében marad. Ezért nulladik közelítésben az átmeneti valószínűséget megadó kifejtési együtthatót a következőképpen vehetjük fel:

$$c_{ri}^{(0)}(t) = \delta_{ri}. \quad (14.52)$$

Ezt behelyettesítve a (14.51)-ik egyenlet jobb oldalába, az átmeneti amplitúdóra első rendben a következő kifejezést kapjuk:

$$c_{ki}^{(1)}(t) = \delta_{ki} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau. \quad (14.53)$$

Tehát annak valószínűsége (első rendben), hogy a $t = 0$ időpillanatban E_i energiával rendelkező állapotban levő rendszer t ideig tartó $V(t)$ perturbáció hatására átkerül az E_k energiájú állapotba, a következő ($i \neq k$):

$$W^{(1)}(i \rightarrow k) = \left| c_{ki}^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2. \quad (14.54)$$

Amennyiben $V_{ki} = 0$, az átmenet *elsőrendben tiltott*. Ilyenkor az átmenet valószínűségéről a másodrendű amplitúdó ad felvilágosítást:

$$c_{ki}^{(2)}(t) = \delta_{ki} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_r \int_0^t \int_0^\tau V_{kr}(\tau) V_{ri}(\tau') e^{i[\omega_{kr}\tau + \omega_{ri}\tau']} d\tau' d\tau, \quad (14.55)$$

amely első és második tagja $i \neq k$ esetén zérus, a harmadik tag pedig igen kicsi a kölcsönhatási matrixelem négyzetének megjelenése miatt.

14.2.1. Indukált abszorpció és emisszió

Alkalmazási példaként kiszámítjuk a fény által okozott (indukált) abszorpció és emisszió valószínűségét az ($i \rightarrow k$) átmenet esetén, első rendben. Az elektron-fény kölcsönhatás révén az elektron x irányú elmozdulásakor $V(x, t) = e\mathcal{E}_{0x}x \sin \omega t$ (perturbációs) potenciális energiára tesz szert. (Hasonló megfontolások tehetők az y és z -irányú elmozdulások esetén.) Ezt beírva a (14.54) egyenletbe, kapjuk

$$\begin{aligned} W_x^{(1)}(i \rightarrow k) &= \frac{e^2 \mathcal{E}_{0x}^2}{\hbar^2} |x_{ki}|^2 \left| \int_0^t \sin \omega \tau e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{e^2 \mathcal{E}_{0x}^2}{\hbar^2} |x_{ki}|^2 \left| \int_0^t \frac{1}{2i} (e^{i\omega\tau} - e^{-i\omega\tau}) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{e^2 \mathcal{E}_{0x}^2}{\hbar^2} |x_{ki}|^2 \left| \frac{1}{2(\omega + \omega_{ki})} (e^{i(\omega + \omega_{ki})t} - 1) - \frac{1}{2(\omega_{ki} - \omega)} (e^{i(\omega_{ki} - \omega)t} - 1) \right|^2. \end{aligned} \quad (14.56)$$

Az indukált emisszió és abszorpció valószínűsége tehát függ az

$$x_{ki} = \langle \varphi_k | x \varphi_i \rangle = \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) x \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14.57)$$

matricelemtől. Minthogy az elektron y és z irányban is mozoghat, átmenet az $i \rightarrow k$ állapotok között csak akkor jöhet létre, ha az x_{ik} , y_{ik} , z_{ik} koordináta átmeneti matrixelemek közül valamelyik nem zérus. Ez *kiválasztási szabályok* megállapítását teszi lehetővé, amellyel később foglalkozunk.

Könnyen belátható, hogy a (14.56) alatti átmeneti valószínűség időtől függő része akkor vesz fel nagy értéket, ha a nevezők zérushoz közelítenek. Ebből a tényből kapjuk a Bohr által heurisztikusan bevezetett *frekvencia-feltételeket*,

$$\omega_{ki} - \omega \approx 0 \quad \rightarrow \quad E_i + \hbar\omega \approx E_k \quad (14.58)$$

a *fényabszorpció*, és

$$\omega_{ki} + \omega \approx 0 \quad \rightarrow \quad E_i \approx E_k + \hbar\omega \quad (14.59)$$

az *indukált fényemisszió* jelenségére.

14.2.2. Kiválasztási szabályok

Mint az imént említettük, első rendben megengedett átmeneteket az jellemez, hogy legalább az egyik alábbi egyenlőtlenség teljesül:

$$x_{ki} \neq 0, \quad y_{ki} \neq 0, \quad z_{ki} \neq 0. \quad (14.60)$$

A kiválasztási szabályokat a harmonikus oszcillátoron szemléltetjük. Elegendő csak az x koordináta matrixelemét vizsgálni:

$$x_{n'n} = \langle \varphi_{n'} | x \varphi_n \rangle \neq 0, \quad (14.61)$$

ahol

$$\varphi_n = c_n e^{-\xi^2/2} u_n(\xi) \quad (14.62)$$

a harmonikus oszcillátor sajátfüggvényeit jelenti a korábban (ld. 8.3.2 fejezet) bevezetett jelölésekkel:

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad c_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{(1/4)} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (14.63)$$

Az $u_n \equiv H_n$ Hermite-polinomra (a Schrödinger-egyenlet megoldás során) megismertük az alábbi összefüggést,

$$u_n''(\xi) - 2\xi u_n'(\xi) + 2n u_n(\xi) = 0. \quad (14.64)$$

Célszerű ezt átírni a következő formába:

$$u_{n+1} = 2\xi u_n - 2n u_{n-1}, \quad (14.65)$$

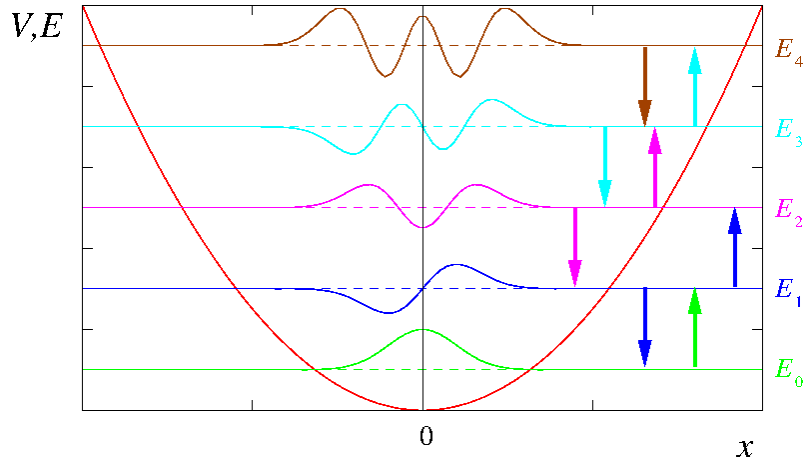
amelyből az első két tag, $u_0 = 1$ és $u_1 = 2\xi$, ismeretében az összes Hermite-polinom leszámaztatható.

Ezen előkészítés után a matrixelemet könnyű kiszámolni:

$$\begin{aligned} x_{n'n} &= \frac{c_{n'} c_n}{m\omega/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} u_{n'}(\xi) \xi u_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{c_n}{c_{n+1}} \langle \varphi_{n'} | \varphi_{n+1} \rangle + n \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{c_n}{c_{n-1}} \langle \varphi_{n'} | \varphi_{n-1} \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n',n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n',n-1} \right]. \end{aligned} \quad (14.66)$$

A harmonius oszcillátorra vonatkozó kiválasztási szabály, mivel az $y_{n'n}$ és $z_{n'n}$ matrixelemekre is ugyanez az eredmény adódik,

$$n \rightarrow n \pm 1. \quad (14.67)$$



14.2. ábra. A harmonius oszcillátor kiválasztási szabályainak (lehetséges átmeneteinek) szemléltetése. A vastag nyilak jelölik a lehetséges átmeneteket.

A harmonikus oszcillátor abszorpciós és emissziós színe tehát *egyetlen* vonalat tartalmaz olyan ν frekvencián, amely pontosan megegyezik az oszcillátor klasszikus $\nu_0 = \omega/2\pi = \sqrt{\frac{D}{m}}/2\pi$ frekvenciájával:

$$\nu = \frac{E_{n+1} - E_n}{h} = \frac{E_n - E_{n-1}}{h} = \frac{\omega}{2\pi} = \nu_0. \quad (14.68)$$

A valóságban az ideális harmonikus oszcillátor eset csak közelítőleg valósul meg, ezért az oszcillátor (vibrációs) színekép mindig tartalmaz ν_0 mellett halványabb vonalakat is (anharmonikus oszcillátor).

15. fejezet

Többrészecskes rendszerek

15.1. Az azonosság elve

A mikrovilágban előforduló objektumok (elemi részecskék, elektronok, atomok, atommagok stb.) nagyfokú hasonlóságot mutatnak egymáshoz. A tapasztalat szerint ezen mikrorendszerek nemcsak hasonlóak, hanem minden tekintetben *azonosak* is egymással. Az egyik elektron olyan, mint a másik, ugyanazon tömeggel, töltéssel és más fizikai jellemzőkkel rendelkezik. A Holdról, vagy a meteoritokból származó ásványokat alkotó elemek azonosak a Föld bármely pontján találhatóakkal (az elemek rendszerbe foglalhatók).

Makroszkópikus világunkban előforduló fizikai rendszerek közül ilyen nagyfokú hasonlóság leginkább pl. egy hegedű húrjával kapcsolatban figyelhető meg: adott anyagú, hosszúságú, feszességű húr mindig ugyanazon a hangon fog megszólalni, függetlenül attól, hogy hol és mikor készítették. Az azonosság elve élesen ellentmond az atomok bolygómodellként való elképzelésének. Amíg Naprendszerünk számtalan olyan változatban megvalósulhat, amelyek a kezdeti feltételek kismértékű eltérésében különböznek csak, addig egy vasatom alapállapotban csak egyféleképpen valósulhat meg. Minden kisebb perturbáció arra nézve, hogy a vasatombeli elektronok mozgását megzavarja, hatástalan addig, amíg a közölt energia éppen nem elegendő a vasatom egyik gerjesztett állapotának létrehozásához.

A mikroobjektumok azonosságát tehát a perturbációkkal szembeni nagyfokú stabilitásával magyarázhatjuk, ami végső soron a fizikai mennyiségek kvantáltságával függ össze. (Ez viszont, legalábbis ami a zérusponti [alapállapot] energiát illeti, a határozatlansági elvvel kapcsolatos. Az azonosság elve tehát végső soron a (9.48-9.51) csererelációk egyik megnyilvánulási formája. Mindez azonban nagyon áttételesen függ csak össze, ezért leghelyesebb az azonosság elvét egy teljesen független alapelvnek tekinteni.)

Vizsgáljuk most meg, milyen matematikai következménnyel jár az azonosság elve a kvantummechanikában. Mivel az előbbiek szerint a kvantummechanikában határozott pályáról nem beszélhetünk [nem tudjuk nyomon követni (elvileg sem!) az egyes elemi

részecskéket], ezért pl. *két* azonos részecskéből álló rendszer $\Psi(1, 2)$ állapotfüggvénye ugyanazt az állapotot kell jelentse, mint $\Psi(2, 1)$. Azaz, minden mérés szempontjából azonosnak kell lenni a két állapotnak, amit a következő két egyenlettel fejezhetünk ki:

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2 \quad (15.1)$$

és

$$|\langle \Phi | \Psi(1, 2) \rangle|^2 = |\langle \Phi | \Psi(2, 1) \rangle|^2. \quad (15.2)$$

(Az első egyenlet a térbeli megtalálási valószínűségek azonosságát, a második pedig a mérésekkel szembeni azonosságot fejezi ki.)

A fenti egyenletekből az következik, hogy a két hullámfüggvény csak egy egységnyi abszolút értékű konstansszorzóban térhet el egymástól:

$$\Psi(1, 2) = k\Psi(2, 1) = k^2\Psi(1, 2). \quad (15.3)$$

Ebből következik, hogy $k^2 = 1 \rightarrow k = \pm 1$, azaz

$$\Psi(1, 2) = \begin{cases} +\Psi(2, 1) & \text{szimmetrikus, (bozonok)} \\ -\Psi(2, 1) & \text{antiszimmetrikus, (fermionok)} \end{cases} \quad (15.4)$$

a két részecske felcseréléssel szemben.

Kimondhatjuk tehát az azonosság elvéből fakadó matematikai tételt: *a kvantummechanikában csak olyan reguláris függvények írják le fizikai állapotot, amelyek szimmetrikusak vagy antiszimmetrikusak az azonos részecskék (változóinak) felcserélésével szemben.*

Az azonosság elvéből fakadó további tételek:

15.1. Tétel *Azonos részecskéből álló fizikai rendszer energiaoperátora mindig szimmetrikus: $H(1, 2) = H(2, 1)$.*

Bizonyítás. Tekintsük a

$$H(1, 2)\Psi(1, 2) = i\hbar \frac{\partial \Psi(1, 2)}{\partial t} \quad (15.5)$$

Schrödinger-egyenletet. Cseréljük fel az 1-es részecskét 2-sel. Kapjuk a

$$H(2, 1)\Psi(2, 1) = i\hbar \frac{\partial \Psi(2, 1)}{\partial t} \quad (15.6)$$

Schrödinger-egyenletet. Használjuk ki az állapotfüggvény azonosság elve következtében meglévő szimmetriáját a $1 \leftrightarrow 2$ koordináta cserével szemben. Kapjuk:

$$\pm H(2, 1)\Psi(1, 2) = \pm i\hbar \frac{\partial \Psi(1, 2)}{\partial t}. \quad (15.7)$$

Egyszerűsítve a mindkét oldalon előforduló \pm -szal és kivonva a felcserélés előtti Schrödinger-egyenletet az iménti Schrödinger-egyenletből, kapjuk a szimmetrikusságot jelentő $H(2, 1) = H(1, 2)$ egyenletet. \square

15.2. Tétel *A (8.9) állapotegyenletnek mindig létezik szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus megoldása.*

Bizonyítás. Legyen $\Omega(1, 2)$ egy megoldás, azaz

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(1, 2)}{\partial t} = H(1, 2)\Omega(1, 2). \quad (15.8)$$

Ekkor viszont $\Omega(2, 1)$ is megoldás, hiszen

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(2, 1)}{\partial t} = H(2, 1)\Omega(2, 1) = H(1, 2)\Omega(2, 1), \quad (15.9)$$

ahol kihasználtuk az előző tételt. Minthogy két megoldás szuperpozíciója is megoldás, a

$$\Psi(1, 2) = \Omega(1, 2) \pm \Omega(2, 1) \quad (15.10)$$

megoldás már a kívánt szimmetriát fogja mutatni. \square

15.2. A Pauli-elv

Az előző fejezetben láttuk: az azonosság elve megköveteli, hogy a hullámfüggvény azonos részecskék változóinak felcserélésével szemben szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus legyen. Azt is megállapítottuk, hogy az állapotegyenlet őrzi a hullámfüggvény szimmetriáját. Azaz, amennyiben pl. egy azonos részecskékből álló rendszer állapotfüggvénye szimmetrikus volt egy adott időpillanatban, akkor ez a szimmetria megőrződik az idők végezetéig. Felmerül tehát a kérdés, hogy elektronokból álló részecske rendszerek (elektron)hullámfüggvénye vajon milyen szimmetriatulajdonságot mutat két elektron felcserélése esetén.

A kérdést legkönnyebben egy héliumatomhoz hasonlító, kételektronos modell segítségével válaszolhatjuk meg.

A két elektront rendre 1 illetve 2-vel jelölve a héliumatom energiaoperátora a következőképpen írható:

$$H_{\text{He}}(1, 2) = H(1) + H(2) + V(1, 2), \quad (15.11)$$

ahol

$$V(1, 2) = k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (15.12)$$

a két elektron (taszító) Coulomb kölcsönhatását jelenti,

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\mathbf{r}_i} - k \frac{2e^2}{r_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\mathbf{r}_i} - k \frac{(\sqrt{2}e)^2}{r_i} \quad (15.13)$$

pedig az i -edik elektron kinetikus energiáját és a $2e$ töltésű maggal való (vonzó) Coulomb kölcsönhatását ($k = 1/4\pi\epsilon_0$).

Az említett modellproblémát úgy kapjuk, hogy az elektronok közti kölcsönhatást kikapcsoljuk: $V(1,2) = 0$. [A modellprobléma révén a hullámfüggvény szimmetriájára nyert eredmény a valóságos esetre is igaz marad.] Az energiaoperátor két olyan „hidrogénatom” Hamilton operátorából áll, amelyben e^2 helyett $e'^2 = (\sqrt{2}e)^2$ szerepel. Így a

$$[H(1) + H(2)]\varphi_{ab}(1,2) = E_{ab}\varphi_{ab}(1,2) \quad (15.14)$$

Schrödinger-egyenlet, azaz modellproblémánk sajátenergia értékeit azonnal felírhatjuk (e')⁴ = $4e^4$ miatt

$$E_{ab} = 4E_1 \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right) \quad (15.15)$$

alakban, ahol n_a és n_b jelenti a két elektron (1 vagy 2) által elfoglalt energiaszintek kvantumszámait $E_1 = -m_e(ke^2)^2/2\hbar^2 = -13,6$ eV; $n_a, n_b = 1, 2, \dots$

Az elektronok térbeli viselkedését jellemző $\varphi_{ab}(1,2)$ sajátfüggvények a $H(i)$ operátor normált $\varphi_a(i)$ sajátfüggvényeiből állíthatók elő a kívánt kétféle szimmetriával:

$$\begin{aligned} \varphi_{sz}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)), \\ \varphi_{as}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)). \end{aligned} \quad (15.16)$$

Alapállapotban mindkét elektron a legmélyebb állapotban van:

$$n_a = n_b = 1 \quad \rightarrow \quad \varphi_a = \varphi_b \quad \rightarrow \quad \varphi(1,2) = \varphi_{sz}. \quad (15.17)$$

Azt kaptuk, hogy a hullámfüggvény térbeli (ún. „tér szerű”) része *szimmetrikus* kell legyen. Azonban egy elektron nemcsak a három térbeli szabadsági fokkal rendelkezik, hanem, amint azt az előző fejezet végén láttuk, az ettől teljesen független kétféle spin szabadsági fokkal is. A (modell)probléma *teljes* hullámfüggvényének így tartalmaznia kell a kétrészecske spinfüggvényeket is:

$$\Psi(1,2) = \varphi_{sz}(1,2)\chi_{\ell_s}^{m_s}(1,2). \quad (15.18)$$

A kérdés tehát az, hogy a kétrészecske spinoperátorához tartozó $\chi_{\ell_s}^{m_s}(1,2)$ spinsajátfüggvény milyen szimmetriával rendelkezik.

Egyszerű megfontolással beláthatjuk, hogy a $\chi_{1/2}^{\pm 1/2}(i)$ egyrészecske spinfüggvényekből négy különböző kétrészecske spinfüggvény-kombináció állítható elő. Ezek közül három az $\ell_s = 1$ teljes kétrészecske spinkvantumszámhoz tartozik, a három különböző

$m_s = (1, 0, -1)$ spinvetület kvantumszámnak megfelelően:

$$\begin{aligned}\chi_1^1(1, 2) &= \chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \\ \chi_1^{-1}(1, 2) &= \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) \\ \chi_1^0(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) + \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \right].\end{aligned}\quad (15.19)$$

Ezek tehát mind szimmetrikusak az $1 \leftrightarrow 2$ felcseréléssel szemben.

Az $\ell_s = m_s = 0$ -hoz tartozó egyetlen kombináció,

$$\chi_0^0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) - \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \right), \quad (15.20)$$

viszont antiszimmetrikus.

Pauli volt az, aki elsőként felismerte és megfogalmazta azt, hogy az előbbi eredmény általánosan igaz:

A természetben csak antiszimmetrikus elektronállapotok valósulnak meg (Pauli-elv).

[Későbbi tanulmányainkban fogjuk látni, hogy bármely típusú feles spinű azonos részecskékből álló kvantummechanikai rendszer antiszimmetrikus hullámfüggvénnyel rendelkezik; ezek a *fermionok*, amelyek a Fermi-Dirac statisztikát elégítik ki (elektron, pozitron, nukleon, stb.). A Bose-Einstein statisztikának engedelmesskedő egész spinű (azonos) részecskékből álló rendszer hullámfüggvénye két részecske felcserélésével szemben pedig szimmetrikus. Ezek a *bozonok* (foton, pion, stb).]

A Pauli-elvnek van egy másik, szemléletes megfogalmazása is:

Atomon, vagy molekulán belül két elektron sohasem fordulhat elő azonos állapotban (Pauli-féle kizárási elv).

E megfogalmazás érvényességét, amely atommagokon belüli nukleonokra is vonatkoztatható, a következőképpen láthatjuk be.

Jelöljük a -val egy elektron atomon belüli összes kvantumszámát: $a \equiv \{n_a, \ell_a, m_{\ell_a}, s_a, m_{s_a}\}$. Ekkor a (spint is tartalmazó) $\psi_a(i)$ és $\psi_b(k)$ ($i, k = 1, 2$) egyelektron függvényekből felépíthető legáltalánosabb kételektron függvény a következő:

$$\Psi(1, 2) = c_{aa}\psi_a(1)\psi_a(2) + c_{ab}\psi_a(1)\psi_b(2) + c_{ba}\psi_b(1)\psi_a(2) + c_{bb}\psi_b(1)\psi_b(2), \quad (15.21)$$

ahol az együtthatók az illető állapot előfordulási valószínűségével kapcsolatosak. A fenti állapot akkor lesz antiszimmetrikus, azaz $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$, ha az együtthatókat a következőképpen választjuk meg: $c_{aa} = c_{bb} = 0$, $c_{ab} = -c_{ba} = c$. Az antiszimmetritás követelményének kielégítése tehát megköveteli a $|c_{aa}|^2 = |c_{bb}|^2 = 0$ valószínűségek eltűnését, amely éppen a Pauli-féle kizárási elv fennállását jelenti.

A kapott hullámfüggvény determináns formában is felírható, mivel

$$\Psi(1, 2) = c [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] = c \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix}. \quad (15.22)$$

(A c konstans a normálási feltételből lehet meghatározni.)

Eredményünket általánosíthatjuk N elektron esetére is. Általában egy N elektronból (vagy nukleonból) álló rendszer leírására jó közelítést szolgáltat az az N -részesecske determináns, az ún. *Slater-determináns* hullámfüggvény, amely a spint is tartalmazó egyelektron (egynukleon) hullámfüggvényekből az ún. *spinpályákból* épül fel:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = c \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (15.23)$$

Ez a felírási mód a szimmetria követelménynek egzaktul eleget tesz, viszont a Schrödinger-egyenletet csak közelítőleg elégíti ki:

$$[H(1, 2, \dots, N) - E] \Psi(1, 2, \dots, N) \approx 0. \quad (15.24)$$

15.3. A héliumatom

Írjuk fel a He-atom energiaoperátorát

$$H_{\text{He}} = H_0 + V \quad (15.25)$$

formában (ld. (15.11-15.13) egyenletek)! A "perturbálatlan" operátor, amelynek sajátérték problémája ismeretes,

$$H_0 = H(1) + H(2) \quad (15.26)$$

alakban írható, ekkor

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\mathbf{r}_i} - k \frac{(\sqrt{2}e)^2}{r_i}, \quad (15.27)$$

ahol $i = 1, 2$, a perturbációt okozó operátor pedig az elektronok taszító kölcsönhatásából adódik:

$$V = k \frac{e^2}{r}, \quad (r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad k = 1/4\pi\epsilon_0). \quad (15.28)$$

A H_0 perturbálatlan probléma a kicserélődés következtében kétszeresen elfajult ($p = 2$). Ez azt jelenti, hogy a $(H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0$ sajátérték-egyenlet két ($\alpha = 1, 2 \equiv p$) lineárisan független megoldással rendelkezik, amelyek mindegyikéhez ugyanaz az $E_k^{(0)}$ nemperturbált energia tartozik. A nemperturbált megoldások $\varphi_a(i)$ hidrogénszerű függvények szorzatából építhető fel, és mind $\psi_{k1}^{(0)}(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$, mind $\psi_{k2}^{(0)}(1, 2) = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ megoldás, ugyanazon $E_k^{(0)} = E_a + E_b = 4E_1(1/n_a^2 + 1/n_b^2)$ sajátértékkel ($E_1 = -13,6\text{eV}$). A perturbálatlan probléma általános megoldása ezek lineárkombinációiból fog állni:

$$\bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)}(1, 2) = a_{\alpha 1} \psi_{k1}^{(0)}(1, 2) + a_{\alpha 2} \psi_{k2}^{(0)}(1, 2) \quad (15.29)$$

ahol $\alpha = 1, 2$, és a normalizációs feltétel miatt az együtthatókra fennáll az

$$a_{\alpha 1}^2 + a_{\alpha 2}^2 = 1 \quad (15.30)$$

megszorítás.

Az elektron-kölcsönhatás energiát módosító hatását elsőrendű perturbációs számítással vesszük figyelembe, amelynek egyenletei ($V_{ij} = \langle \psi_{ki}^{(0)} | V | \psi_{kj}^{(0)} \rangle$, $i, j = 1, 2$)

$$\begin{aligned} a_{\alpha 1}(V_{11} - E_{\alpha}^{(1)}) + a_{\alpha 2}V_{12} &= 0, \\ a_{\alpha 1}V_{21} + a_{\alpha 2}(V_{22} - E_{\alpha}^{(1)}) &= 0, \end{aligned} \quad (15.31)$$

(14.35) alapján meghatározzák mind az ismeretlen $a_{\alpha 1}$, $a_{\alpha 2}$ együtthatókat, mind az elsőrendű energiakorrekciót:

$$E_{\alpha}^{(1)} \equiv E_{k\alpha}^{(1)} \simeq E_{k\alpha} - E_k^{(0)} = E_{k\alpha} - E_a - E_b \quad (15.32)$$

$E_{k\alpha}$ pedig a k -ik állapot egzakt energiáját jelenti). A fenti homogén lineáris algebrai egyenletrendszer triviálistól különböző megoldásait akkor kapjuk meg, ha a

$$D = \begin{vmatrix} V_{11} - E_{\alpha}^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_{\alpha}^{(1)} \end{vmatrix} \quad (15.33)$$

szekuláris determináns eltűnik.

Észrevéve, hogy

$$V_{11} = V_{22} \equiv C = ke^2 \int \frac{|\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \approx 34 \text{eV} \quad (15.34)$$

az elektronok töltéseloszlásából származó *Coulomb*-kölcsönhatási energia, valamint a

$$V_{12} = V_{21} \equiv K = ke^2 \int \frac{\varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 > 0 \quad (15.35)$$

matricelemek a klasszikus analógiával nem rendelkező ún. *kicserélődési* kölcsönhatás következtében jönnek létre, $D = 0$ -ból következik $(C - E_{\alpha}^{(1)})^2 = K^2$, azaz

$$\begin{aligned} E_{k\alpha}^{(1)} &= E_{\alpha}^{(1)} = C \pm K, \\ a_{11} &= +a_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ a_{21} &= -a_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (15.36)$$

Azt kaptuk, hogy a V perturbáció a K kicserélődési kölcsönhatás révén feloldotta a Pauli elv okozta degenerációt, s így a k -ik állapot első rendig korrekt energiája két szintre, az

$$\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^{(0)} + E_{k1}^{(1)} = E_a + E_b + C + K, & (\text{para}) \\ E_{k2} &= E_k^{(0)} + E_{k2}^{(1)} = E_a + E_b + C - K, & (\text{orto}) \end{aligned} \quad (15.37)$$

képlet szerint felhasadt. Az állapotok ennek megfelelően szétválnak egy szimmetrikus

$$\bar{\psi}_{k1}^{(0)}(1, 2) = \varphi_{sz}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \quad (15.38)$$

para, $S = 0$ szinglett, és egy antiszimmetrikus

$$\bar{\psi}_{k2}^{(0)}(1, 2) = \varphi_{as}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \quad (15.39)$$

orto, $S = 1$, triplett térszerű résszel rendelkező részre.

A Pauli-elv miatt az előbbihez antiszimmetrikus ($S = 0$) spinfüggvény, az utóbbihoz szimmetrikus ($S = 1$) kétrészecske spinfüggvény társul. Mivel a (mágneses nyomatékuk révén megvalósuló) spin-spin kölcsönhatás két elektron között kicsi, átmenet a *szingulett* ($S = 0$) állapotból a *triplett* ($S = 1$) állapotba ritkán valósul meg. Ezért kezdetben a héliumgázt két különálló komponensből összetett gáznak gondolták a spektroszkópusok és *orto*-, ill. *para*-héliumnak nevezték el ezt a két típust (orto-hélium az ($S = 1$) spintriplett).

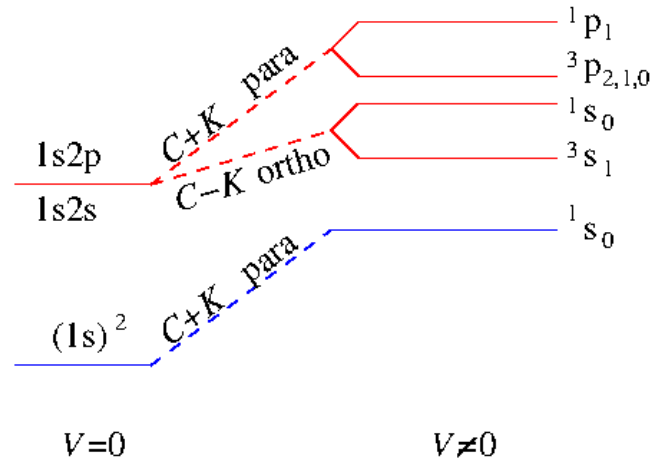
A héliumatom teljes (nulladrendű) hullámfüggvénye tehát a következő analitikus formában írható fel:

$$\psi_{He}^{orto}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \begin{cases} \chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) + \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)] \\ \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) \end{cases} \quad (15.40)$$

és

$$\psi_{He}^{para}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) - \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)] \quad (15.41)$$

Az, hogy az eredetileg elfajult energianívók milyen irányba tolódnak el, természetesen C és K előjelétől és nagyságától függ. A C Coulomb integrál *pozitív*, mivel az integrandusz pozitív. (Fizikailag is ezt várjuk.) A K kicserélődési integrál nagysága a $\varphi_a\varphi_b$ egyrészecske állapotok átfedésétől függ: az (egyrészecske) alapállapot ($n_a = 1$)



15.1. ábra. A hélium atom nívósémája. A szintfelhasadás a Coulomb-taszítás és a spin-pálya kölcsönhatás következménye.

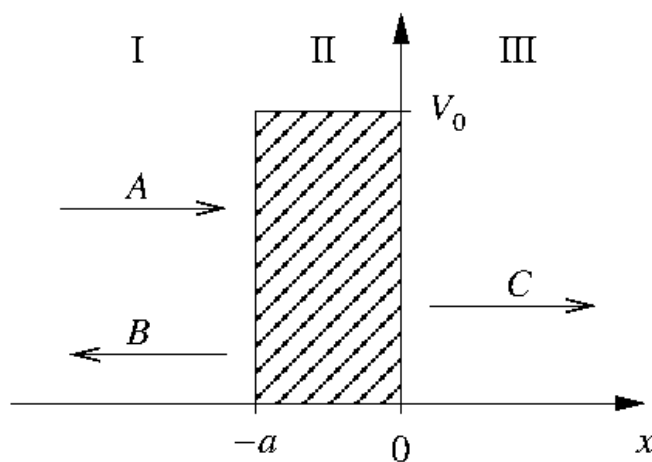
és egy magasan gerjesztett (egyrészecske) állapot esetén ($n_b = \text{nagy}$) nyilván kicsi lesz az (n_a, n_b) kétrészecske szinthez tartozó K kicserélődési energia. Explicit számolások megmutatják, hogy az alacsonyan fekvő nívókra ($n_a, n_b \sim 1, 2, \dots$) K is *pozitív*, és valamivel *kisebb* C -nél. A legmélyebben fekvő alapállapot *para-hélium* (ld. 15.1 ábra, ahol a $^{2S+1}L_J$ jelölés alkalmazzuk a kételektron állapot jellemzésére; S, L, J a megfelelő $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ operátorokhoz tartozó kvantumszámok). (Orto alapállapot nem valósul meg a természetben) Az első gerjesztett $E_1 + E_2$ szint felhasad egy $E_1 + E_2 + C + K$ *para*- és egy $E_1 + E_2 + C - K$ *orto*-hélium állapotra. Ez utóbbi metastabil 10^4 s élettartammal, mivel alapállapotba való átmenete kiválasztási szabályok által (ld. 14.2.2 fejezet) első rendben tiltott. [Az első gerjesztett para-nívó is metastabil $\tau = 19.7$ ms élettartammal.]

16. fejezet

Szórási jelenségek

Ez az eset akkor valósul meg, amikor a szórási (=pozitív energiájú) állapotban levő részecske különböző potenciálú térrészekkel találkozik. Itt most azt az esetet vizsgáljuk, amikor a részecske mozgása során *egyetlen* egydimenziós potenciálon szóródik, amin részben áthalad, részben visszaverődik.

16.1. Szóródás egydimenziós potenciálgáton



16.1. ábra. Egydimenziós potenciálgát.

Legyen a derékszögű potenciál magassága V_0 , szélessége a (16.1 ábra):

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & -a \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases} \quad (16.1)$$

Klasszikus esetben egy m tömegű, E kinetikus energiájú részecske mindenképpen visszapattan a gátról, ha $E < V_0$, máskülönben áthalad felette.

Osszuk fel a teret három részre:

I: $x < -a$

II: $-a < x < 0$

III: $0 < x$.

A különböző térrészre vonatkozó hullámfüggvényeket a térrész számával fogjuk indexelni.

A kvantummechanika (s így a természet is) megengedi azonban, hogy véges valószínűsége legyen egy $E < V_0$ áthaladásnak, ill. egy $E > V_0$ visszaverődésnek. Ezt a következőképpen láthatjuk be.

A szórás (visszaverődést és áthaladást) a Schrödinger egyenlet írja le:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (16.2)$$

A potenciálmentes térrészekben a pozitív energiájú részecske $p = \hbar k = \sqrt{2mE}$ impulzus sajátállapotban van, s így az aszimptotikus megoldások a következők:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}} &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi_{\text{III}} &= Ce^{ikx} \end{aligned} \quad (16.3)$$

Tudjuk, hogy a ψ_{I} hullámfüggvény A amplitúdójú része (a 16.1. ábrán nyíllal jelölt) balról jobbra haladó (beeső) részecske-hullámnak felel meg, a B amplitúdójú része pedig a visszavert részecske-hullámnak. Hasonlóképpen, ψ_{III} a potenciálgáton áthaladt részecske-hullámnak felel meg. Az A, B, C amplitúdók további fizikai jelentésének megállapítása céljából képezzük az áramsűrűséget az I-es és a III-as térrészben:

$$J_x = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla_x \Psi^* - \Psi^* \nabla_x \Psi), \quad (16.4)$$

az áramsűrűségekre $x \leq -a$ esetén

$$J_{\text{I}}(x) = v(|A|^2 - |B|^2) \equiv J_{\text{be}} - J_{\text{vissza}}, \quad (16.5)$$

$x < 0$ esetén

$$J_{\text{III}}(x) = v|C|^2 \equiv J_{\text{át}}, \quad (16.6)$$

képleteket nyerjük, ahol $v = \hbar k/m$ a részecske sebességét jelenti. Mivel a fenti áramsűrűségek x -től függetlenek, ezeket az egyes térrészekben levő nettó részecskefluxusként interpretálhatjuk, ami jól összeegyeztethető avval a fenti megállapítással, hogy A a beeső,

B a visszvert, C pedig az áthaladt részecske amplitúdója. Így a visszaverődési (reflexiós) együtthatót az

$$R = \frac{J_{\text{vissza}}}{J_{\text{be}}} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad (16.7)$$

az áthaladási (transzmissziós) tényezőt a

$$T = \frac{J_{\text{át}}}{J_{\text{be}}} = \frac{|C|^2}{|A|^2} \quad (16.8)$$

képlet definiálja. Megmaradás miatt $J_{\text{be}} = J_{\text{át}} + J_{\text{vissza}}$, amiből $R + T = 1$ következik.

R és T meghatározása érdekében szükségünk van a potenciálgáton belüli megoldásra, ψ_{II} -re, amely kapcsolatot teremt ψ_{I} és ψ_{III} között. Minthogy a középső tartományban ($-a \leq x \leq 0$) a potenciál konstans, a részecske erőmentes térben mozog, következésképpen szintén impulzussajátállapotban van. A megoldás $-a \leq x \leq 0$ esetén, ezért az előzőekhez hasonlóan (formálisan) szabad síkhullám:

$$\psi_{\text{II}} = F e^{i\alpha x} + G e^{-i\alpha x} \quad (16.9)$$

ahol most az $\alpha = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$ impulzus attól függően valós, vagy imaginárius, hogy $E - V_0$ értéke pozitív, vagy negatív.

Kapcsolatot a különböző térrészbeli megoldások és amplitúdóik között azon regularitási követelmény szolgáltat, miszerint a megoldásoknak és első deriváltjaiknak a potenciál véges szakadási helyein meg kell egyezniük:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}}(-a) &= \psi_{\text{II}}(-a), \quad \text{ill.} \quad \psi'_{\text{I}}(-a) = \psi'_{\text{II}}(-a) \\ \psi_{\text{II}}(0) &= \psi_{\text{III}}(0), \quad \text{ill.} \quad \psi'_{\text{II}}(0) = \psi'_{\text{III}}(0), \\ A e^{-ika} + B e^{ika} &= F e^{-i\alpha a} + G e^{i\alpha a}, \quad \text{ill.} \quad k(A e^{-ika} - B e^{ika}) = \alpha(F e^{-i\alpha a} - G e^{i\alpha a}), \\ F + G &= C, \quad \text{ill.} \quad \alpha(F - G) = kC. \end{aligned} \quad (16.10)$$

F és G eliminálása után egyszerű számolással a következő két egyenletet nyerjük a számunkra érdekes C/A , ill. B/A amplitúdó arányokra:

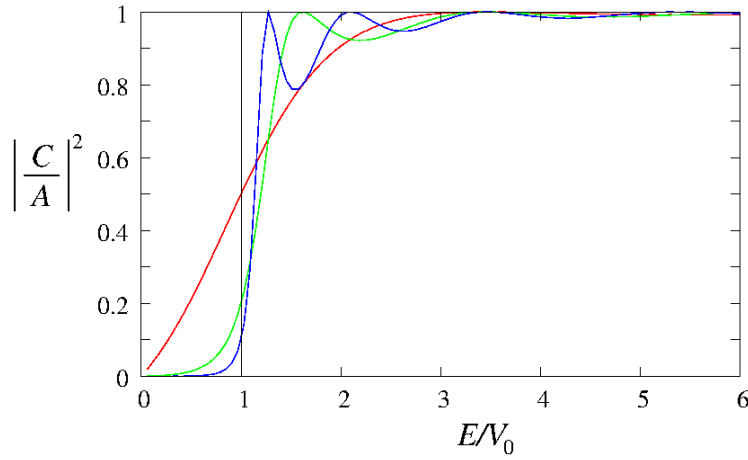
$$\frac{C}{A} = e^{-ia(k \mp \alpha)} + \frac{B}{A} \frac{\alpha \mp k}{\alpha \pm k} e^{ia(k \pm \alpha)}, \quad (16.11)$$

amelyekből

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{(k^2 - \alpha^2)(1 - e^{i2\alpha a})}{(k + \alpha)^2 - (k - \alpha)^2 e^{i2\alpha a}} e^{-i2ak}, \\ \frac{C}{A} &= \frac{4k\alpha e^{i(\alpha - k)a}}{(k + \alpha)^2 - (k - \alpha)^2 e^{i2\alpha a}} \end{aligned} \quad (16.12)$$

adódik. Így a szórásra jellemző R és T mennyiségek:

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{4k^2\alpha^2}{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2 \alpha a} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 \alpha a} \right]^{-1} \\ T &= \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2 \alpha a}{4k^2\alpha^2} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sin^2 \alpha a}{4E(E - V_0)} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (16.13)$$



16.2. ábra. Áthaladási együttható egy $mV_0a^2/\hbar^2 = 4$ (piros), 8 (zöld), 12 (kék) potenciálgát esetén.

Könnyen meggyőződhetünk arról, hogy $R + T = 1$, ami a részecske(áramsűrűség) megmaradást fejezi ki.

$E \rightarrow V_0$, azaz $\alpha \rightarrow 0$ esetén a $\sin \alpha a \sim \alpha a$ sorfejtéssel az áthaladási valószínűség a potenciál átlátszóságára jellemző

$$T(E \rightarrow V_0) = \left[1 + \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \right]^{-1} \quad (16.14)$$

képlettel adható meg, ami egy véges, 0 és 1 közötti értéket szolgáltat. (Látjuk, hogy fizikai várakozásunkkal összhangban egy részecske nem tud áthatolni a falon, ha $m \rightarrow \infty$, $V_0 \rightarrow \infty$, ill. $a \rightarrow \infty$.)

Az $E > V_0$ tartományban, növekvő E esetén T oszcillál az egység és egy ehhez alulról közelítő burkológörbe között (16.2 ábra). Tökéletes áthaladást (zérus visszaverődést) csak $\alpha a = \pi, 2\pi, \dots$ esetén kapunk. Minthogy ez a megállapítás V_0 előjelétől független, *vonzó potenciálvölgy esetén is van visszaverődés.*

A transzmissziós együttható $0 < E < V_0$ tartománybeli viselkedésének megállapítása céljából alkalmazzuk az $\alpha = i\beta$ helyettesítést, ahol $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Ekkor

$$T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \beta a}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} \quad (E < V_0). \quad (16.15)$$

Ez a képlet monoton csökkenést jósol az áthaladás valószínűségére $T(E \rightarrow V_0)$ fenti értékétől zérusig, amit $E = 0$ esetén ér el (ld. 16.2 ábra, ahol a transzmissziós viszonyokat tüntettük fel három meglehetősen „homályos” potenciálra, amelynél $mV_0a^2/\hbar^2 = 4, 8, 12$).

Amennyiben $\beta a \gg 1$, azaz a gát széles és/vagy magas E -hez viszonyítva, a fenti képlet (a $\sinh x = [\exp(x) - \exp(-x)]/2$ definíció miatt) a következő egyszerűbb és gyakorta használt formában írható:

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\beta a} \quad (E \ll V_0 \text{ és/vagy } \beta a \gg 1). \quad (16.16)$$

Az, hogy $E < V_0$ esetén is van véges valószínűsége a részecske áthaladásának a potenciálgáton, tisztán kvantummechanikai effektus, és a részecskék hullámtermészetéből következik. Ennek az *alagúteffektus* néven ismeretes jelenségnek fontos szerep jut a szilárdtestek, molekulák és atommagok tulajdonságainak megértésében (hidegemisszió, spontán ionizáció, molekuláris reakciók, α -bomlás, maghasadás, stb.)

III. rész

Kvantumsokaságok

17. 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).

17.1. 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 p_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:

$$\rho_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} & \text{ha } E \leq E_i \leq E + \delta E, \\ 0 & \text{különben.} \end{cases} \quad (17.1)$$

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*:

$$\rho_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}. \quad (17.2)$$

Áttérve az energia szerinti összegzésre:

$$P(E)dE = \frac{\omega(E)e^{-E/k_B T}dE}{Z} = \frac{\omega(E)e^{-E/k_B T}dE}{\int_0^\infty \omega(E)e^{-E/k_B T}dE} \quad (17.3)$$

ahol Z az állapotösszeg, amelyre természetesen érvényes az

$$F = -k_B T \ln Z \quad (17.4)$$

összefüggés.

A nagykanonikus eloszlásra

$$\rho_{N,i} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_{N,i} - \mu N)} \quad (17.5)$$

adódik, ahol

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N \quad (17.6)$$

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

17.2. 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:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E). \quad (17.7)$$

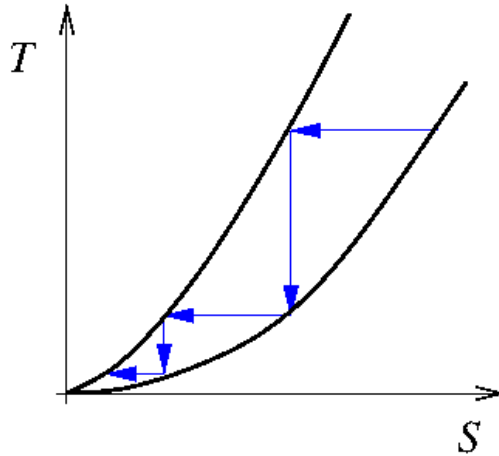
Elegendően alacsony hőmérsékleten a betöltés egyre inkább az alapállapot felé tolódik el. Végül $T = 0$ -n a rendszer alapállapotba kerül. Ennek alapján a harmadik főtétel

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (17.8)$$

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:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = 0 \quad (17.9)$$

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



17.1. ábra. Az adiabatikus lemágnesezés sematikus ábrája.

A már idézett

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T'} dT' \quad (17.10)$$

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

A harmadik főtélt szokás úgy is megfogalmazni, hogy az abszolút zérus hőmérséklet nem érhető el véges számú lépésben. Ezt az ún. adiabatikus lemágnesezés (17.1 ábra) példáján fogjuk bemutatni.

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1, \quad (17.11)$$

amiből

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_S = -1, \quad (17.12)$$

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.

18. 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:

$$P_{1,2}|\psi(x_1, x_2)\rangle = |\psi(x_2, x_1)\rangle = \pm|\psi(x_1, x_2)\rangle. \quad (18.1)$$

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 lineárkombinációiból kell kikeverni, úgy, hogy a fenti szimmetria teljesüljön.

$$\hat{H}^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{(1)}, \quad (18.2)$$

például

$$\hat{H}_i^{(1)} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}. \quad (18.3)$$

Legyen:

$$\hat{H}^{(N)}|\varphi_m(\mathbf{x}, \sigma)\rangle = \varepsilon_m|\varphi_m(\mathbf{x}, \sigma)\rangle. \quad (18.4)$$

Ekkor

$$|\psi_m(\mathbf{x}_1, \sigma, \mathbf{x}_2, \sigma, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma)\rangle = \text{Slater}|\varphi_{m_1}(\mathbf{x}_1, \sigma)\varphi_{m_2}(\mathbf{x}_2, \sigma) \dots \varphi_{m_N}(\mathbf{x}_N, \sigma)\rangle \quad (18.5)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(N)}|\varphi_{m_1}(\mathbf{x}_1, \sigma)\varphi_{m_2}(\mathbf{x}_2, \sigma) \dots \varphi_{m_N}(\mathbf{x}_N, \sigma)\rangle = \\ = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i}|\varphi_{m_1}(\mathbf{x}_1, \sigma)\varphi_{m_2}(\mathbf{x}_2, \sigma) \dots \varphi_{m_N}(\mathbf{x}_N, \sigma)\rangle, \end{aligned} \quad (18.6)$$

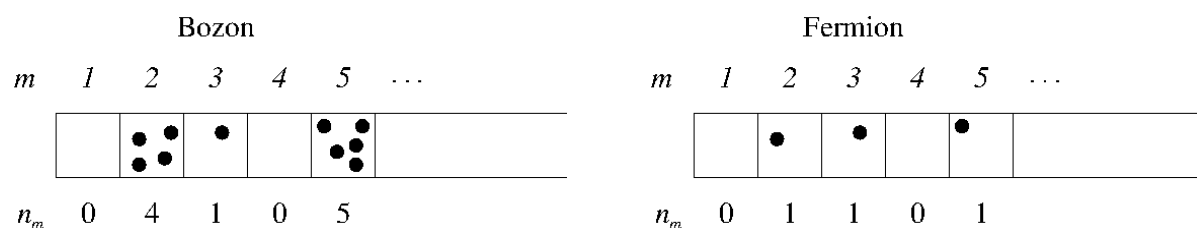
tehát

$$\hat{H}^{(N)}|\psi_m(\mathbf{x}_1, \sigma, \mathbf{x}_2, \sigma, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma)\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i} \right) |\psi_m(\mathbf{x}_1, \sigma, \mathbf{x}_2, \sigma, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma)\rangle. \quad (18.7)$$

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 18.1 ábra):

$$n_m = \begin{cases} 0, 1 & \text{fermionok,} \\ 0, 1, 2, 3, \dots & \text{bozonok} \end{cases} \quad (18.8)$$

esetében.



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

A betöltési számokkal a rendszer jellemzőit ki lehet fejezni:

$$N = \sum_m n_m, \quad (18.9)$$

$$E = \sum_m n_m \varepsilon_m. \quad (18.10)$$

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

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\substack{\{n_m\} \\ \sum_m n_m = N}} e^{-\beta \sum_m n_m \varepsilon_m} = \\ &= \sum_{\{n_m\}} e^{-\beta \sum_m n_m (\varepsilon_m - \mu)} = \sum_{\{n_m\}} \prod_m e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)}\end{aligned}\quad (18.11)$$

Az utolsó kifejezést írjuk ki részletesen!

$$\begin{aligned}\sum_{\{n_m\}} \prod_m e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)} &= e^{-\beta n_0 (\varepsilon_0 - \mu)} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_m (\varepsilon_m - \mu)} \dots + \\ &+ e^{-\beta n'_0 (\varepsilon_0 - \mu)} e^{-\beta n'_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n'_m (\varepsilon_m - \mu)} \dots + e^{-\beta n''_0 (\varepsilon_0 - \mu)} \dots\end{aligned}\quad (18.12)$$

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

$$\begin{aligned}&(1 + e^{-\beta 1 (\varepsilon_0 - \mu)} + e^{-\beta 2 (\varepsilon_0 - \mu)} + \dots) \cdot \\ &\cdot (1 + e^{-\beta 1 (\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta 2 (\varepsilon_1 - \mu)} + \dots) \dots = \prod_{m=0}^{\infty} \sum_n^{n_{\max}} e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)}\end{aligned}\quad (18.13)$$

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

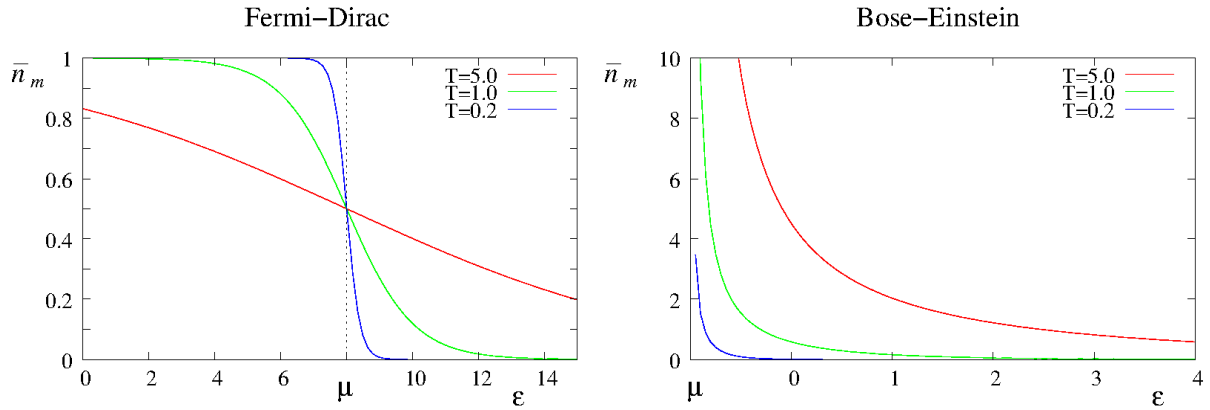
$$\mathcal{Z}_m = \begin{cases} \sum_{n=0}^1 e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_m - \mu)} & \text{fermionokra,} \\ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\varepsilon_m - \mu)} = (1 + e^{-\beta (\varepsilon_m - \mu)})^{-1} & \text{bozonokra.} \end{cases}\quad (18.14)$$

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 a követelmény csak akkor érvényes, ha a részecskeszám várható értékét állandónak kell vennünk. A teljes állapotösszeget a különböző állapotok állapotösszegeinek szorzata adja:

$$\mathcal{Z} = \prod_{m=0}^{\infty} \mathcal{Z}_m.\quad (18.15)$$

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

$$\bar{n}_m = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta \mu} \right),\quad (18.16)$$



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

ahonnan

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_m - \mu)} \pm 1}, \quad (18.17)$$

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 18.2 ábra szemlélteti.

Az átlagokra is érvényesek a korábban bemutatott egyenletek:

$$\bar{N} = \sum_m \bar{n}_m \quad (18.18)$$

$$\bar{E} = \sum_m \bar{n}_m \varepsilon_m \quad (18.19)$$

$$(18.20)$$

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.

18.1. 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!

$$p_x = \hbar k_x = \frac{h}{L} m_x, \quad (18.21)$$

vagyis

$$m_x = \frac{L p_x}{h}. \quad (18.22)$$

Innen

$$\Delta m_x = 1 = \frac{L}{h} \Delta p_x. \quad (18.23)$$

Ha a térfogattal tartunk végtelenhez, az összegből integrál lesz:

$$\sum_m = g \frac{V}{h^3} \sum \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \rightarrow g \frac{V}{h^3} \int d^3 p. \quad (18.24)$$

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

$$g \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (18.25)$$

ahol az egyrészecske állapotsűrűség

$$\rho(\varepsilon) = g \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 \frac{dp}{d\varepsilon}. \quad (18.26)$$

Feltéve, hogy

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}, \quad (18.27)$$

vagyis

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad (18.28)$$

kapjuk, hogy

$$\rho(\varepsilon) = g 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (18.29)$$

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

$$\bar{N} = g \frac{V}{h^3} \int \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} d^3 p = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1}, \quad (18.30)$$

$$\bar{E} = g \frac{V}{h^3} \int \frac{\varepsilon(p)}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} d^3 p = \int_0^\infty \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1}. \quad (18.31)$$

18.2. Állapotegyenlet

Számítsuk ki az ideális kvantumgázok nagykanonikus potenciálját:

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_m \ln \mathcal{Z}_m = \mp k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}). \quad (18.32)$$

Mivel $\Phi = pV$,

$$pV = \pm k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}). \quad (18.33)$$

Ez az összeg átalakítható integrállá:

$$pV = \pm k_B T g \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)}) dp. \quad (18.34)$$

Integráljunk parciálisan! Legyen

$$v = \frac{4}{3}\pi p^2 \quad (18.35)$$

$$u' = \frac{\pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon(p) - \mu)}} (-\beta) \frac{d\varepsilon}{dp} = \mp \frac{1}{k_B T} \bar{n}(\varepsilon) \frac{2\varepsilon}{p}. \quad (18.36)$$

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

$$pV = \pm \left[\pm k_B T g \frac{V}{h^3} \frac{1}{k_B T} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^3 \frac{2\varepsilon}{p} \bar{n}(\varepsilon) dp \right] = g \frac{V}{h^3} \frac{2}{3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \varepsilon \bar{n}(\varepsilon) dp = \frac{2}{3} \bar{E}, \quad (18.37)$$

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

$$\bar{E} \neq \frac{3}{2} \bar{N} k_B T. \quad (18.38)$$

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

$$pV = \frac{\gamma}{3} \bar{E}. \quad (18.39)$$

18.3. Klasszikus határeset

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

$$\bar{n}_m \approx e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}. \quad (18.40)$$

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:

$$\Phi = \mp k_B T \sum_m \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}) = \pm k_B T \sum_m \ln \frac{1}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}}. \quad (18.41)$$

Klasszikus határesetben:

$$\Phi \approx -k_B T \sum_m \bar{n}_m \approx -k_B T e^{-\beta\mu} \sum_m e^{-\beta\varepsilon_m} = -k_B T e^{\beta\mu} Z_1, \quad (18.42)$$

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

$$Z_1 = g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}, \quad (18.43)$$

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

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \quad (18.44)$$

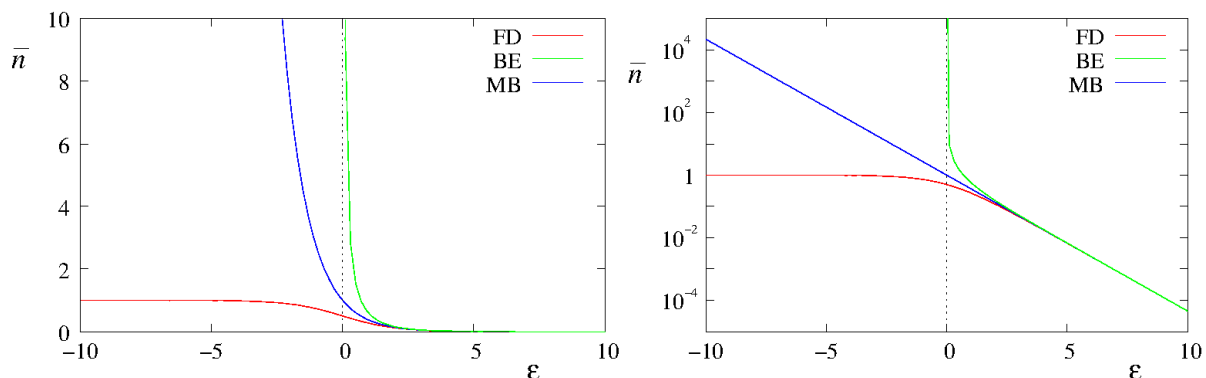
alapján $-\Phi = pV = k_B T \bar{N}$ adódik. A szabadenergia:

$$\begin{aligned} F &= \Phi + \mu \bar{N} = \bar{N}(-k_B T + \mu) = \bar{N} k_B T (\beta\mu - 1) = \\ &= \bar{N} k_B T \left(\ln \frac{\bar{N}}{Z_1} - 1 \right) \approx -k_B T \ln \frac{Z_1^{\bar{N}}}{\bar{N}!} = -k_B T \ln Z, \end{aligned} \quad (18.45)$$

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

Mi a fizikai feltétele a klasszikus átmenetre való áttérésnek?

$$e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{Z_1} = \frac{\bar{N}}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (18.46)$$



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

Vezessük be a következő karakterisztikus hosszúságokat:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{termikus de Broglie-hullámhossz,} \quad (18.47)$$

$$R = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad \text{a részecskék közti átlagos távolság.} \quad (18.48)$$

A klasszikus leírás jó, ha

$$e^{\beta\mu} \sim \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \ll 1, \quad (18.49)$$

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 18.3 ábra mutatja, hogy a betöltési számok szempontjából ez hogyan valósul meg.

18.4. 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.

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \approx e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} (1 \mp e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu}), \quad (18.50)$$

amiből

$$\bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \mp e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu}) d\varepsilon. \quad (18.51)$$

Felhasználva a gamma-függvény definícióját és értékét,

$$\int_0^\infty \varepsilon^{x-1} e^{-\alpha\beta\varepsilon} d\varepsilon = (\alpha\beta)^{-3/2} \Gamma(x) \quad (18.52)$$

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

$$\bar{N} \approx gV \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) \quad (18.53)$$

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

$$e^{\beta\mu_{kl}} = \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{T} \right)^3, \quad (18.54)$$

$$\bar{N} \approx gV \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu_{kl}}, \quad (18.55)$$

amiből

$$e^{\beta\mu_{kl}} \approx e^{\beta\mu} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) \quad (18.56)$$

$$e^{\beta\mu} \approx e^{\beta\mu_{kl}} (1 \pm 2^{-3/2} e^{\beta\mu}) = e^{\beta\mu_{kl}} (1 \mp 2^{-3/2} e^{\beta\mu_{kl}}) \quad (18.57)$$

ahol mindig csak első rendig tartottuk meg a korrekciókat. Innen

$$\beta\mu \approx \beta\mu_{kl} \pm \frac{1}{g} 2^{-3/2} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3. \quad (18.58)$$

Számítsuk ki az a rendszer energiáját!

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \pm e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu}) d\varepsilon = \\ &= 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (k_B T)^{5/2} e^{\beta\mu} (1 \pm 2^{-5/2} e^{\beta\mu}), \end{aligned} \quad (18.59)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{\bar{N}} &\approx \frac{3}{2} k_B T \frac{1 \pm 2^{-5/2} e^{\beta\mu}}{1 \pm 2^{-3/2} e^{\beta\mu}} \approx \frac{3}{2} k_B T [1 \pm (2^{-5/2} - 2^{-3/2}) e^{\beta\mu}] \approx \\ &\approx \frac{3}{2} k_B T \left[1 \pm 2^{-5/2} \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \right], \end{aligned} \quad (18.60)$$

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

$$\bar{E} = \frac{3}{2}\bar{N}k_B T \left[1 \pm 2^{-5/2} \frac{1}{g} \left(\frac{\lambda_T}{R} \right)^3 \right] = \frac{3}{2}pV \quad (18.61)$$

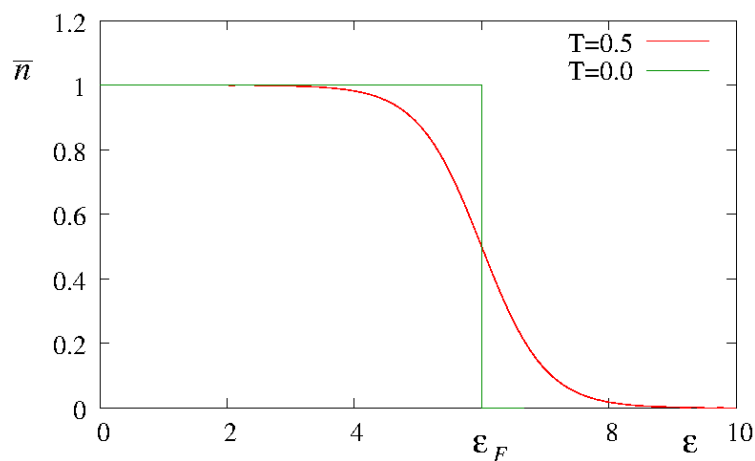
adódik. Látszik, hogy azonos részecskeszámú és hőmérsékletű rendszereket összehasonlítva

$$p_{BE} < p_{MB} < p_{FD}, \quad (18.62)$$

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.

19. fejezet

Ideális Fermi-gáz



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

Az átlagos betöltési szám fermionok esetében

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_m - \mu)} + 1}, \quad \text{illetve} \quad \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}, \quad (19.1)$$

ahol $\bar{n}(\varepsilon)$ a Femi-függvény, amihez mellékfeltételként

$$\bar{N} = \sum_m \bar{n}_m, \quad \bar{E} = \sum_m \bar{n}_m \varepsilon_m \quad (19.2)$$

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 19.1 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

$$N = \sum_{|p| < p_F} 1 = g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3, \quad (19.3)$$

vagyis

$$p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{1/3}, \quad (19.4)$$

ahonnan

$$\lambda_F = \left(\frac{4\pi g V}{3 N} \right)^{1/3} \sim R, \quad (19.5)$$

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

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{2/3}, \quad (19.6)$$

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

$$\begin{aligned} E &= g \frac{V}{h^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 \frac{p^2}{2m} dp = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}, \\ N &= g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = g 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \end{aligned} \quad (19.7)$$

ahonnan

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (19.8)$$

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

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F. \quad (19.9)$$

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:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{p}. \quad (19.10)$$

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:

$$\lambda_F = \left(\frac{4\pi g}{3} \frac{V}{N} \right)^{1/3} \ll \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}}, \quad (19.11)$$

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 lépcsősfüggvény, $T > 0$ -n ($T \ll T_F$) elkent lépcsősfüggvény. 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:

$$\begin{aligned} I(y) &= \int_0^\infty \frac{\varepsilon^y}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{y+1} \left[\varepsilon^{y+1} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right]_0^\infty - \frac{1}{y+1} \int_0^\infty \varepsilon^{y+1} (-\beta) \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (19.12)$$

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

$$I(y) = \frac{1}{\beta^{y+1}} \frac{1}{y+1} \int_0^\infty x^{y+1} \frac{e^{x-\beta\mu}}{(e^{x-\beta\mu} + 1)^2} dx. \quad (19.13)$$

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

$$I(y) = \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \sum_{n=0}^\infty A_{2n}(y) \frac{1}{(\mu\beta)^{2n}} \approx \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \left[1 + A_2(y) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (19.14)$$

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:

$$N = g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{2/3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} = C \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (19.15)$$

másrészt T hőmérsékleten

$$N = CI(y = 1/2) = C \mu^{3/2} \frac{2}{3} \left[1 + A_2(y = 1/2) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (19.16)$$

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

$$\mu^{3/2} = \varepsilon_F^{3/2} \left[1 - A_2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \approx \varepsilon_F^{3/2} \left[1 - A_2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (19.17)$$

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:

$$E = CI(y = 3/2) = C \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + A_2(y = 3/2) \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (19.18)$$

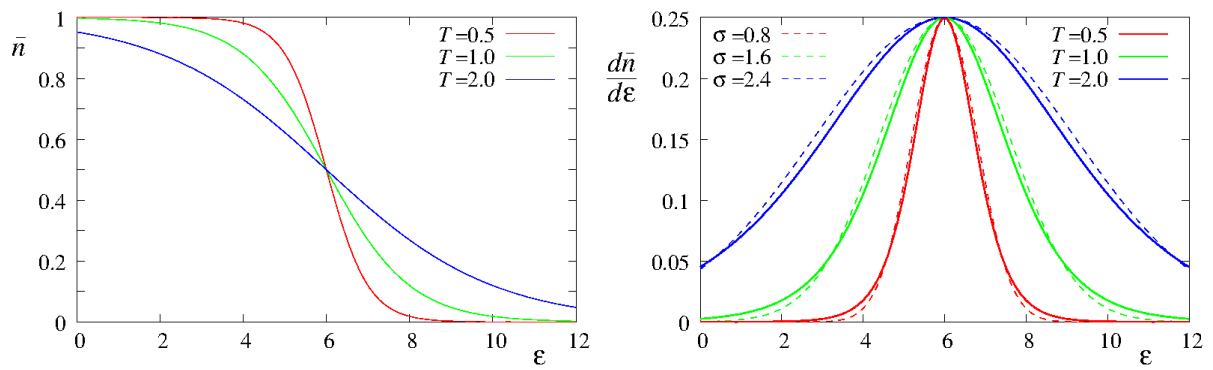
ahonnan az egy részecskére eső energia:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \left[1 + \text{const} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 + \text{const} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (19.19)$$

Innen a Fermi-rendszer hőkapacitásának hőmérsékletfüggésére lineáris összefüggés adódik:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \text{const}' \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (19.20)$$

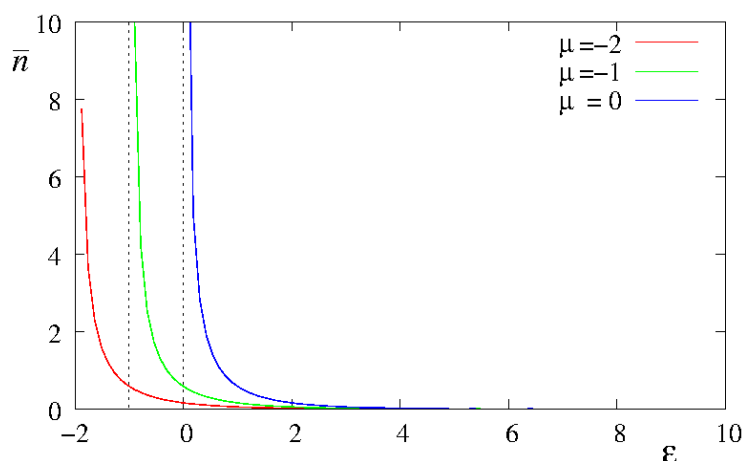
Látszik tehát, hogy teljesül a termodinamika 3. főtétele. Ha ezt a formulát összevetjük az klasszikusan érvényes ekvipartícióból nyerhető $C_V = (3/2) N k_B$ összefüggéssel, akkor értelmezhető a fenti képlet úgy, hogy a szabadsági fokok száma csökken a hőmérséklettel (a szabadsági fokok „kifagynak”). Csupán a Fermi-energia környékén, egy $k_B T$ szélességű sávból származik járulék (ld. a 19.2 ábrát). Ennek a Pauli-elv az oka: a mélyen fekvő állapotok gerjesztéséhez a termikusan rendelkezésre állónál jóval nagyobb energia kellene.



19.2. 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.

20. fejezet

Ideális Bose-gáz



20.1. 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?

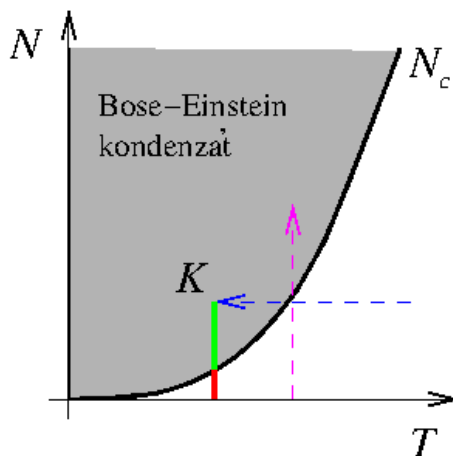
$$N = g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx, \quad (20.1)$$

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

$$N_c(T) = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) C(k_B T)^{3/2} \quad (20.2)$$

A jelenséget jól szemlélteti a 20.1 ábra. μ csökkentésével nő a részecskeszám, mivel azonban $\mu \leq 0$ ezért (20.1) 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.



20.2. 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.

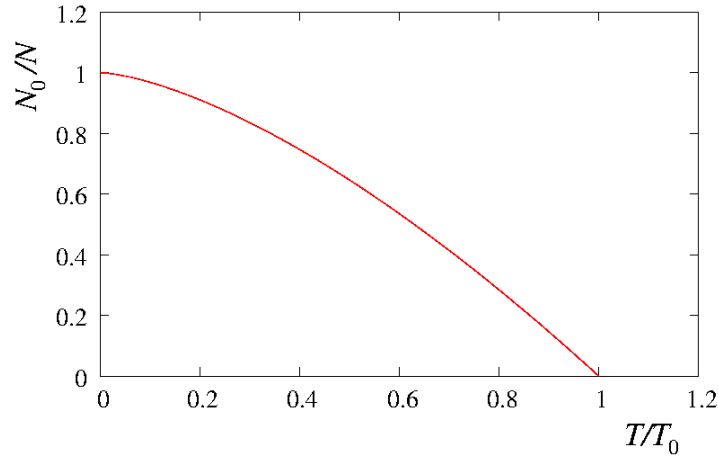
Az 20.2 ábráról látszik, hogy a kérdőjeles tartományba úgy is el lehet jutni, hogy rögzített részecskeszám mellett csökkentjük a hőmérsékletet.

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 20.3 ábra):

$$N = N_0 + N_{\varepsilon > 0}. \quad (20.3)$$

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

$$N_0 = g_0 n(\varepsilon = 0) = \frac{g_0}{e^\alpha - 1} \rightarrow \infty \quad (20.4)$$



20.3. 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

$$N_{\varepsilon>0} = N_c(T) = N_c(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (20.5)$$

mivel T_0 -ban még éppen nincs alapállapotí járuléék.

$$N_0 = N - N_{\varepsilon>0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (20.6)$$

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

rendszer energiája:

$$\begin{aligned}
 E &= g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = g2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \\
 &= V(k_B T)^{3/2} \text{ konstans.}
 \end{aligned}
 \tag{20.7}$$

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

$$p = \text{konstans} (k_B T)^{3/2}, \tag{20.8}$$

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.

20.1. 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:

$$\varepsilon = h\nu, \tag{20.9}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}, \tag{20.10}$$

tehát a fotonok diszperziós relációja

$$\varepsilon = cp, \tag{20.11}$$

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:

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = 0. \tag{20.12}$$

Másrészt általánosan érvényes, hogy

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \mu, \quad (20.13)$$

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

$$n(p) = \frac{1}{e^{\beta cp} - 1}. \quad (20.14)$$

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

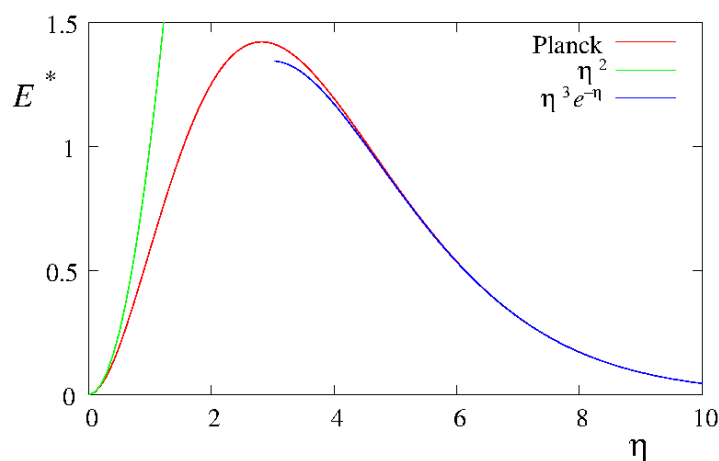
A $(p, p + dp)$ intervallumban

$$2 \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{h^3}{c^3} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (20.15)$$

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

$$Vu(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu. \quad (20.16)$$

Ez a híres Planck-féle sugárzási törvény, amely a kvantummechanika elindítója volt (lásd 20.4 ábra).



20.4. ábra. A Planck-féle sugárzási törvény.

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \frac{\eta^3}{e^\eta - 1}, \quad (20.17)$$

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

$$\eta^* = \frac{h\nu^*}{k_B T}, \quad (20.18)$$

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

$$u(\nu)d\nu = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (20.19)$$

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

$$u(\nu)d\nu = e^{-\beta h\nu} h\nu \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (20.20)$$

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:

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta = \frac{4\sigma}{c} T^4, \quad (20.21)$$

ahol az integrál értékének felhasználásával a

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \quad (20.22)$$

Stefan–Boltzmann-állandó kiszámítható az univerzális állandók segítségével.

A fotonok számának várható értékére:

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V (k_B T)^3}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^2}{e^\eta - 1} d\eta \sim T^3. \quad (20.23)$$

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

$$p = \frac{1}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (20.24)$$

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

A hőkapacitásra

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3 \quad (20.25)$$

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

20.2. 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:

$$C_V = 3Nk_B T. \quad (20.26)$$

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:

$$\bar{E} = \text{const } V \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu. \quad (20.27)$$

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.