

Statisztikus fizika

Kertész János, Zaránd Gergely, Deák András

Tartalomjegyzék

Előszó	2
1. A statisztikus fizika alapjai	4
1.1. A statisztikus fizika alapfogalmai	4
1.1.1. Az egyensúly fogalma	4
1.1.2. Mikro- és makroállapotok, ergodicitás	5
1.1.3. Átlagok, sokaságok	7
1.1.4. Irreverzibilitás	10
1.2. Az egyensúlyi állapot	11
1.2.1. A Liouville-egyenlet és következményei	12
1.2.2. Sűrűségmátrix és Neumann-egyenlet	14
1.3. A mikrokanonikus sokaság	21
1.3.1. Állapotsűrűség, állapotszám, normál rendszerek	21
1.3.2. A mikrokanonikus sokaság definíciója és jellemzői	26
1.4. Adiabatus, kvázisztatikus folyamatok, kapcsolat a termodinamikával	38
1.4.1. Adiabatus, kvázisztatikus folyamatok	38
1.4.2. Kapcsolat a termodinamikával	40
1.4.3. Fundamentális egyenlet, termodinamikai összefüggések	41
1.4.4. Főtételek	42
1.5. Kanonikus sokaság, szabadenergia, ekvipartíció	44
1.5.1. Kanonikus sokaság	44
1.5.2. Szabadenergia	49
1.5.3. Néhány alkalmazás	51
1.6. További sokaságok, termodinamikai potenciálok	60
1.6.1. Általános észrevételek	60
1.6.2. Nagykanonikus sokaság	62
1.6.3. TPN-sokaság	66
1.7. Egyensúly feltétele, stabilitás, fluktuációk	68
1.7.1. Az információs entrópia és a maximális entrópia elve	68
1.7.2. Az egyensúly körüli fluktuációk	71
1.7.3. Korrelációk és válaszfüggvények	74

1.7.4.	Sűrűségfluktuációk és szórás kísérletek	77
2.	Ideális gázok	81
2.1.	Kvantumstatistikák és a klasszikus átmenet	81
2.1.1.	Bozonok és fermionok	81
2.1.2.	Kapcsolat a részletes egyensúly elvével	84
2.1.3.	Szabad kvantumgáz, állapotsűrűség	85
2.1.4.	Állapotegyenlet	87
2.1.5.	A klasszikus határeset	88
2.1.6.	Kvantumkorrekciók, magas hőmérsékleti sorfejtés	89
2.2.	Ideális Fermi-gáz	91
2.2.1.	A Fermi-gáz alapállapota	91
2.2.2.	Alacsony hőmérsékleti viselkedés	93
2.3.	Ideális Bose-gáz, Bose–Einstein-kondenzáció	96
2.4.	Fotongáz, hőmérsékleti sugárzás	101
2.5.	Függelék: A Bethe–Sommerfeld-sorfejtésben szereplő integrálok	105
2.6.	Függelék: A Bose-gáz hőkapacitása a kritikus hőmérséklet felett	106
3.	Kölcsönható rendszerek I: Kvázirészecskék	108
3.1.	Fermi-folyadékok	109
3.2.	Fononok	112
3.2.1.	Rácsrezgések	112
3.2.2.	Fononok termodinamikája	115
3.3.	Szuperfolyékonyság	117
3.3.1.	A hélium-4 fázisátalakulása	117
3.3.2.	Hélium-II	118
3.3.3.	Rotonok	121
3.3.4.	Makroszkopikus kvantumállapot	125
4.	Kölcsönható rendszerek II.	127
4.1.	Az árnyékolás Debye–Hückel-elmélete	127
4.2.	Fázisátalakulások	129
4.2.1.	Viriál sorfejtés, klasszikus híg gázok	129
4.2.2.	Fázisátalakulások osztályozása	133
4.2.3.	Van der Waals-elmélet	137
4.2.4.	Ferromágneses fázisátalakulás	143
5.	Nemegyensúlyi statisztikus fizika	164
5.1.	Időfüggő egyensúlyi fluktuációk	164
5.2.	Lineáris transzport és keresztteffektusok	169
5.3.	Lineáris válaszelmélet	175

5.3.1.	Kubo-formula	175
5.3.2.	Fluktuáció-disszipáció tétel	177
5.4.	Sztochasztikus folyamatok	189
5.4.1.	Brown-mozgás	189
5.4.2.	A folyamatok iránya	201
5.4.3.	Boltzmann-egyenlet	208
5.4.4.	Entrópiánövekedés	210
Tárgymutató		212

Előszó

A statisztikus fizika a fizikusképzés kanonikus elméleti fizika blokkjának negyedik, utolsó tantárgya, szokásosan 4+2-es tárgyalásban, vagyis heti négy óra elmélettel és két óra gyakorlattal. Épít a klasszikus és a kvantummechanikára, a termodinamikára és kis mértékben az elektrodinamikára, valamint a valószínűségszámításra és az analízisre. Szemlélete a korábbi tárgyakhoz képest újszerű, ezért alapos elmélyedést igényel, ugyanakkor nélkülözhetetlen, mivel eredményei és módszerei a fizika szinte valamennyi területén fontosak.

A statisztikus fizika tudománya a XIX. században alakult ki. Miután Sadi Carnot, Rudolf Clausius, William Thomson (Lord Kelvin) és mások felállították a termodinamika hatékony és általános elméletét, nagy kihívást jelentett, hogy azt a mechanika egyszerű elveire vissza lehessen vezetni. A makro- és a mikrovilág közötti kapcsolat felállításának szükségessége már a XVIII. században, Daniel Bernoulliban felmerült, aki a gáz nyomását a részecskék és a fal közötti ütközésekkel magyarázta. A XIX. században azután Clausius, James Clerk Maxwell és Ludwig Boltzmann munkássága nyomán kialakult a kinetikus gázelmélet. Josiah Willard Gibbs nagyszabású munkájában felépítette az egyensúlyi statisztikus fizikát (ahogy ő nevezte: statisztikus mechanikát), a Gibbs-sokaságokra alapozva. Annak ellenére, hogy mindez a klasszikus fizika keretében történt, a formalizmus szinte érintetlen formában átvehető volt a kvantumfizika törvényeit is tartalmazó elméletbe.

A statisztikus fizika döntően hozzájárult a kvantummechanika kialakulásához. A Dulong–Petit-szabály sérülése szilárd testekben, a Gibbs-paradoxon és – nem utolsósorban – a feketetest-sugárzással kapcsolatos problémák a fizika forradalmának fő okai között szerepelnek. (Max Planck maga is eredetileg termodinamikus volt.) Albert Einstein – egyebek között – a Brown-mozgás és a fluktuációk elmélete mellett (Bose-zal, Dirackal, Fermivel) a kvantumstatisztikák elméletét dolgozta ki.

A XX. század második felének egyik legérdekesebb tudománytörténeti fejezete a fázisátalakulások elméletének kialakulása. Lev Landau, Leo Kadanoff és Kenneth Wilson nevét említjük itt meg, igazságtalanságot követve el számos más kiválósággal szemben. A megalkotott modern elmélet, a renormálási csoporttranszformáció mögött ott a mély és kölcsönösen termékenyítő kapcsolat a statisztikus fizika és a térelmélet-részecskefizika között.

A XX. század utolsó harmada a statisztikus fizika igazi felvirágzását hozta. A kvantumfluktuációk, a rendezetlen rendszerek, az egyensúlytól távoli rendszerek vizsgálata ma is aktívan kutatott területek. Ezen túlmenően, a statisztikus fizika módszereit és gondolkodásmódját egyre szélesebb körben használják a komplex rendszerek vizsgálatánál, ahol sok, egymással kölcsönhatásban álló egység az egyedekétől eltérő, minőségileg új jelenségeket hoz létre. Így a statisztikus fizika nemcsak a fizikán belül, a szilárdtest-fizikától a neutronfizikán keresztül a részecskefizikáig tölt be fontos szerepet, hanem olyan, egzotikusnak tűnő területeken is, mint a pénzügyi elemzések, vagy a társadalmi hálózatok szerkezete és dinamikája.

A jelen jegyzet célja, hogy megismertesse a fizikus hallgatókat a statisztikus fizika alapjaival. Abból az előadásból jött létre, amit először egyikünk (KJ) tartott a BME mérnök-fizikus (később fizikus) hallgatóinak, majd ebbe bekapcsolódott ZG is. DA a jegyzet formába öntésében vett részt. A jegyzet valamelyest meghaladja a szokásos elméleti fizikai kurzus anyagát, de tapasztalataink szerint leadható (és megtanulható), ha nem marad el egynél több óra. Ez különösen igaz a kétszintű képzés bevezetése óta, amikor a négy féléves elméleti fizika a BME-n csak az egyik szakirányon kötelező, a többin egy „Elméleti fizika” két szemeszteres tárgy helyettesíti, jóval szűkebb tematikával. Egyes részeknél, különösen a Kölcsönható rendszerek I. fejezetnél, figyelembe vettük a szilárdtest-fizika előadások által lefedett témákat; ezeket csak érintőlegesen tárgyaljuk. Köszönjük hallgatóinknak is a visszajelzéseket.

A jegyzet felépítése:

1. A statisztikus fizika alapjai
2. Ideális gázok
3. Kölcsönható rendszerek I: Kvázirészecskék
4. Kölcsönható rendszerek II.
5. Nemegyensúlyi statisztikus fizika

Az előadások kialakításában sokat köszönhetünk a magyar statisztikus fizikai iskola jeles képviselőinek. Szépfalusy Péter és munkatársai jegyzetét, Geszti Tamás nemegyensúlyi statisztikus fizikáról szóló jegyzetét, valamint Tél Tamás közvetlen segítségét a kurzus indításakor külön ki kell emelnünk. Végezetül köszönjük Iglói Ferenc alapos lektori munkáját.

Budapest, 2013. szeptember.

KJ, ZG, DA

1. fejezet

A statisztikus fizika alapjai

1.1. A statisztikus fizika alapfogalmai

1.1.1. Az egyensúly fogalma

Az *egyensúly* fogalma mind a köznyelvben, mind pedig a fizikában idealizáció: mindkét esetben a körülöttünk lévő, állandóan változó világ valamilyen különleges, az ellentétes hatások kioltását jelentő állapotát jelenti; folyamatok esetében pedig – az előbbiek következtében – azok változatlan, időfüggetlen jellegét. Az egyensúlynak nagyon sok fajtája lehet: gondolhatunk például az erők egyensúlyára, pénzügyi vagy politikai egyensúlyra, vagy a kémiai folyamatok egyensúlyára. Statisztikus fizikában alapvető fogalom a *termodinamikai egyensúly*: egy magára hagyott makroszkopikus rendszer hosszú idő után termodinamikai egyensúlyba kerül, vagyis az azt jellemző (makroszkopikus) mennyiségek időfüggetlenné válnak.

Ez a definíció természetesen idealizáció, hiszen valódi fizikai rendszerek esetén az időfüggetlenségnek csak egy megfelelő időskálán és közelítő jelleggel van értelme. Képzeljünk el például egy csésze forró teát, amiben elkeverünk egy csepp tejet! A tej elkeveredése másodpercek alatt bekövetkezik, de a forró tea továbbra is kavargat a csészében. Egy perc alatt leáll a folyadék makroszkopikus áramlása, körülbelül egy óra alatt pedig lehűl a szoba hőmérsékletére. Ha még tovább várunk, akkor azt tapasztaljuk, hogy a tea hőmérséklete ingadozik a szoba hőmérsékletével a napszakok szerint, majd a napok skáláján a tea elpárolog. A tea állapota tehát folytonosan változik, mégis, a hűlés egyes pillanataiban valamilyen értelemben egyensúlyban van (mérhető és jó közelítéssel állandó a hőmérséklete, térfogata stb.).

A természetben előforduló *hosszúság- és időskálák szétválásának* köszönhetően lehetséges olyan megfigyelési időket és hosszakat találni, amelyekben belül a körülöttünk lévő világ meghatározott részének a tulajdonságai csak alig változnak. Tegyük fel, hogy egy fizikai rendszert valamilyen ℓ és τ_m mikroszkopikus hossz- és időskálák valamint L és τ_M makroszkopikus hossz- és időskálák jellemeznek! Gondolhatunk például egy $\sim L$ ki-

terjedésű fazékban kavargó folyadékokra. Ekkor a folyadékot alkotó molekulák távolsága játszhatja ℓ szerepét, τ_m pedig a molekulák átlagos ütközési ideje. Amennyiben található olyan dr és dt méret- és időskála, amelyekre $L \gg dr \gg \ell$ és $\tau_M \gg dt \gg \tau_m$, továbbá d^3r térfogatban dt idő alatt egyensúly tételezhető fel, akkor azt mondjuk, hogy a rendszer *lokális* (vagy *részleges*) *egyensúlyban* van. Ilyen értelemben a fazékban kavargó folyadék lokális egyensúlyban lehet. Fontos, hogy a jelöléssel ellentétben dr illetve dt nem infinitezimálisak, és általában lényegesen nagyobbak a mikroszkopikus méret- és időskálaénál.¹

1.1.2. Mikro- és makroállapotok, ergodicitás

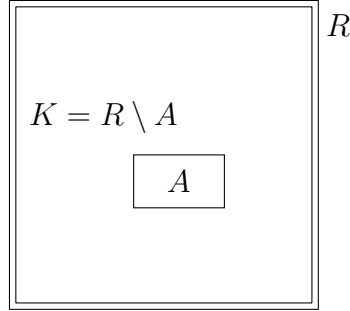
A statisztikus fizika a körülöttünk lévő világot meghatározott szabadsági fokokkal rendelkező, a klasszikus vagy kvantummechanika keretein belül felépített matematikai modellekkel próbálja leírni, és ezekről a *rendszerekről* fogalmaz meg állításokat. Kiemelkedő fontosságúak a nagy számú szabadsági fokkal rendelkező, általában nagy számú elemi egységből ($\sim 10^{23}$ atomból, elektronból, fotonból stb.) álló fizikai rendszerek, az ún. *makrorendszerek*. A makrorendszerek egyensúlyi állapota ugyanis – a termodinamika elveivel összhangban – általában jól jellemezhető néhány makroszkopikus állapothatározó segítségével. *Mikrorendszerről* beszélünk, ha a rendszernek csak néhány szabadsági foka van, mint például egy atomnak vagy egy kisebb molekulának.

Egy statisztikus fizikai rendszer lehet *zárt* vagy *nyílt*. Zárt egy rendszer, ha semmilyen más rendszerrel nem áll kölcsönhatásban, azaz energiája, térfogata, részecskéinek száma megmarad. A zárt rendszer fogalma – akárcsak az egyensúlyé – idealizáció: a természetben nem létezik tökéletesen zárt rendszer, hiszen minden szempontból tökéletes szigetelés sem létezik (mindenképpen jelen van pl. a hőmérsékleti sugárzás).

Alrendszernek nevezzük egy rendszer kisebb, nyílt részrendszerét, amely valamilyen kölcsönhatásban áll a környezetével (1.1. ábra). Az alrendszer lehet makrorendszer vagy mikrorendszer. Az alrendszert a környezetétől elválasztó idealizált falak a kölcsönhatástól függően megengedhetnek energiacserét, térfogatváltozást, részecskeszám-átadást (vagy más változást), részleges (idealizált) szigetelést biztosítva a többi kölcsönhatási formára nézve.

Egy termodinamikai egyensúlyban lévő zárt rendszerben is időfüggő folyamatok játszódnak le: egy gázban például egy adott pillanatban – klasszikus fizikai képben gondolkodva – az egyes atomok meghatározott pályákon mozognak. Meg kell tehát különböztetnünk egy rendszer *makroállapotát*, azaz néhány paraméterrel jellemzett egyensúlyi állapotát, valamint egy adott pillanatban összes belső szabadsági fokának állapotát, azaz *mikroállapotát*. Egy klasszikus mechanikai rendszer leírása történhet például a q_i ($i = 1, \dots, s$) általánosított koordináták és a hozzájuk tartozó p_i általánosított impul-

¹Ellenkező esetben a d^3r térfogatú rendszer nem ún. makrorendszer. Ekkor is lehet lokális egyensúlyban, de a fizikai tulajdonságai erősen fluktuálhatnak.



1.1. ábra. Az R zárt rendszer A alrendszere és annak K környezete

zusok segítségével. Kézenfekvő feltételezni, hogy ekkor a rendszer mikroállapotának a $2s$ -dimenziós fázistér egyetlen

$$(q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$$

pontja feleltethető meg,² és a rendszer időbeli fejlődését a rendszert jellemző $\mathcal{H}(q, p)$ Hamilton-függvény határozza meg a kanonikus egyenleteken keresztül:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}(q, p)}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}(q, p)}{\partial q_i}. \quad (1.1)$$

Egy a rendszerre jellemző $A(q, p)$ dinamikai mennyiség ennek megfelelően az $A(q(t), p(t))$ módon változik a trajektória mentén.

Kvantummechanikai leírás esetén a zárt rendszer mikroállapotát a Ψ hullámfüggvény írja le, az időfejlődést pedig az

$$i\hbar \dot{\Psi} = \hat{\mathcal{H}}\Psi \quad (1.2)$$

Schrödinger-egyenlet határozza meg, ahol $\hat{\mathcal{H}}$ a rendszer Hamilton-operátora.³ A rendszer állapota a Hilbert-térben fejlődik, a mérhető mennyiségeknek pedig $\hat{A} = A(\hat{q}, \hat{p})$ hermitikus operátorok felelnek meg.

A mikroállapotok segítségével történő determinisztikus leírás és az egyensúly fogalma látszólag ellentmondanak egymásnak: hogyan lehetséges csak néhány paraméterrel jellemeznünk egy csillagászati számú szabadsági fokkal rendelkező rendszer egyensúlyi állapotát? A válasz sokrétű, azonban kulcsfontosságú szerepet játszik benne az *ergodicitás*

²Látni fogjuk, hogy a következő definíció a fázispont egy kis környezetével azonosítja a mikroállapotot.

³A hullámfüggvénynél általánosabb kvantummechanikai leírást a sűrűségoperátorral lehet adni, lásd az 1.2.2. fejezetet.

fogalma illetve a *kaotikus rendszerek*⁴ néhány alaptulajdonsága. Kissé pongyolán fogalmazva *ergodikusnak* nevezzük egy dinamikai rendszert, ha az elegendően hosszú idő alatt minden – a megmaradási törvények által – megengedett állapotát tetszőlegesen megközelíti. Tapasztalat, hogy bár léteznek nem ergodikus rendszerek is, az elegendően bonyolult fizikai rendszerek általában ergodikusak. Pl. klasszikus esetben a rendszerek bárhol is indulnak el a fázistérben, elegendően hosszú idő alatt statisztikai tulajdonságaik meg kell egyezzenek és csak a megmaradó mennyiségektől függhetnek.⁵

Fontos megjegyezni, hogy makrorendszerek esetében az (1.1) illetve (1.2) egyenletek segítségével való determinisztikus leírás valójában értelmetlen. A kezdeti feltételeket ugyanis szinte sohasem tudjuk elegendően pontosan meghatározni az összes részecskére. A legtöbb, nem speciálisan preparált fizikai rendszernél ez a bizonytalanság, illetve a kaotikus rendszereknél tipikus kezdeti feltételekre való érzékenység rendkívül rövid időn belül azt eredményezi, hogy a rendszer mikroállapota megjósolhatatlanná válik.

1.1.3. Átlagok, sokaságok

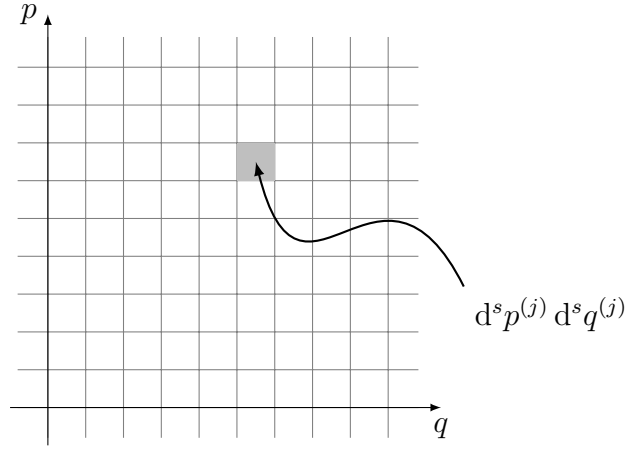
Az összetett rendszerek kaotikus viselkedése gyakorlatilag lehetetlenné teszi számunkra, hogy ilyen rendszerek trajektóriáját hosszabb ideig követni tudjuk a fázistérben. Ugyanakkor éppen ez az összetett viselkedés és az *ergodicitás* teszi lehetővé számunkra, hogy bevezessük a statisztikus fizikai sokaságok fogalmát, és ezáltal pontosan jellemezzük a rendszer egyensúlyi állapotát anélkül, hogy annak időfejlődését követnénk.

Az egyszerűség kedvéért tekintsünk egy klasszikus mechanikai rendszert! Osszuk fel a fázistérét kicsi, de véges $d^s p \, d^s q$ méretű *fáziscellákra* (1.2. ábra)! A fáziscellák méretét fizikai elvek alapján rögzíthetjük: nyilván nincs értelme a mérési pontosságnál kisebb cellákat választanunk. Így egy-egy cella térfogatát érdemes a határozatlansági elv által szabott határnak megfelelően h^s méretűnek választani (lásd részletesebben az 1.2.2. fejezetet).

Tegyük most föl, hogy valamely $A = A(q, p)$ fizikai mennyiség termodinamikai egyensúlyi értékét szeretnénk meghatározni! A mérés során valójában időátlagot figyelünk

⁴Egy rendszer kaotikus, ha mikroállapotainak időfejlődése érzékeny a kezdeti feltételekre, vagyis egészen közeli állapotok rövid idő után nagyon különböző állapotokba fejlődnek.

⁵Az ergodicitás precíz leírása rendkívül nehéz matematikai probléma, Poincaré, Birkhoff, Neumann és Sinai nevéhez számos eredmény köthető ezen a területen. Fontos eredmény Birkhoff 1931-es individuális ergodtétele, mely bizonyos általános feltételek mellett kimondja tetszőleges valószínűségi eloszlás időátlagának létezését majdnem minden kiindulási pontra, és bizonyítja, hogy ez egy jól definiált valószínűségi eloszlás. Szintén híres eredmény Neumann 1932-es ún. statisztikus ergodtétele, mely a konvergenciát statisztikus értelemben mondja ki unitér időfejlődést feltételezve. Ez a két tétel szoros kapcsolatban van egymással.



1.2. ábra. Diszkretizált fázistér

meg:

$$\overline{A} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(q(t), p(t)) dt, \quad (1.3)$$

természetesen a mérésnél τ nem végtelen, de makroszkopikus idő. \overline{A} kiszámításához az elvi lehetőség, hogy úgy járunk el, mint a laboratóriumi mérés során, azaz követjük a rendszer időfejlődését, és kiszámítjuk a fenti időátlagot. Ez azonban kivitelezhetetlen, de nincs is rá szükségünk. Legyen ugyanis $\Delta\tau^{(j)}$ a τ megfigyelési idő alatt a j -edik cellában töltött idő! Ezzel arányosan minden egyes fáziscellához súlyokat rendelhetünk,

$$dw^{(j)} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\Delta\tau^{(j)}(\tau)}{\tau}.$$

Az így definiált $dw^{(j)}$ súly annak a valószínűsége, hogy a rendszer a mérés során egy véletlenszerűen választott pillanatban a j . cellában található. Ergodikus rendszerben ez nem függ a kezdeti feltételtől (csak néhány megmaradó mennyiségen keresztül), hiszen elegendően hosszú idő alatt a rendszer minden, a megmaradó mennyiségek által megengedett fáziscellán áthalad, így szükségképpen

$$dw^{(j)} = dw(q^{(j)}, p^{(j)}) \equiv d^s p^{(j)} d^s q^{(j)} \rho(q^{(j)}, p^{(j)}),$$

ahol $\rho(q, p)$ egy a kezdeti feltételektől független fázistérbeli valószínűségi sűrűségfüggvény. Visszatérve a folytonos paraméterezésre,

$$dw(q, p) = d^s p d^s q \rho(q, p),$$

a konstrukcióból következően pedig

$$\int dw = \int \rho(q, p) d^s p d^s q = 1.$$

A $\rho(q, p)$ függvény segítségével most már kifejezhetjük az \bar{A} időátlagot:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(q(t), p(t)) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \sum_j \Delta \tau^{(j)} A(q^{(j)}, p^{(j)}) \\ &= \sum_j dw^{(j)} A(q^{(j)}, p^{(j)}) = \sum_j d^s p^{(j)} d^s q^{(j)} \rho(q^{(j)}, p^{(j)}) A(q^{(j)}, p^{(j)}) . \end{aligned} \quad (1.4)$$

Így végezetül, a cellákra való összegzést integrálközelítő összegként értelmezve a következő összefüggést kapjuk:

$$\bar{A} = \int A(q, p) \rho(q, p) d^s p d^s q . \quad (1.5)$$

Az (1.5) egyenlet fontos üzenete, hogy a $\rho(q, p)$ súly ismeretében *tetszőleges* dinamikai mennyiség várható értéke (időátlaga) meghatározható. Fontos megjegyezni, hogy az (1.5) képlet nem tartalmaz semmiféle explicit időfüggést, a rendszer dinamikája csak közvetve, a $\rho(q, p)$ súlyon keresztül jelenik meg. Mint később látni fogjuk, az egyensúlyi rendszerre jellemző $\rho(q, p)$ sűrűségfüggvényt meg tudjuk határozni általános elvekből, bármiféle dinamikai számítás és a trajektóriák ismerete nélkül.

Az (1.4) illetve (1.5) egyenleteknek adhatunk egy másfajta értelmezést is, így eljutva a *Gibbs-féle sokaság* fogalmához. A Gibbs-féle sokaság időfüggetlen rendszerek absztrakt összessége, amellyel egyetlen egyensúlyi rendszer teljes időfüggő leírását helyettesítjük. A sokaságot úgy konstruáljuk meg, hogy a sokaságelemek $\rho(q, p)$ -vel arányos része legyen a (q, p) körüli fáziscellának megfelelő mikroállapotban. A Gibbs-sokaságban tehát $\mathcal{N} \gg 1$ egymástól független rendszer közül

$$\mathcal{N}_j \equiv \mathcal{N} d^s p^{(j)} d^s q^{(j)} \rho(q^{(j)}, p^{(j)})$$

található a j -edik fáziscellának megfelelő mikroállapotban. Világos, hogy az így definiált *sokaságátlag* megegyezik az időátlaggal, azaz

$$\lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_j \mathcal{N}_j A^{(j)} = \int A(q, p) \rho(q, p) d^s p d^s q = \bar{A} ,$$

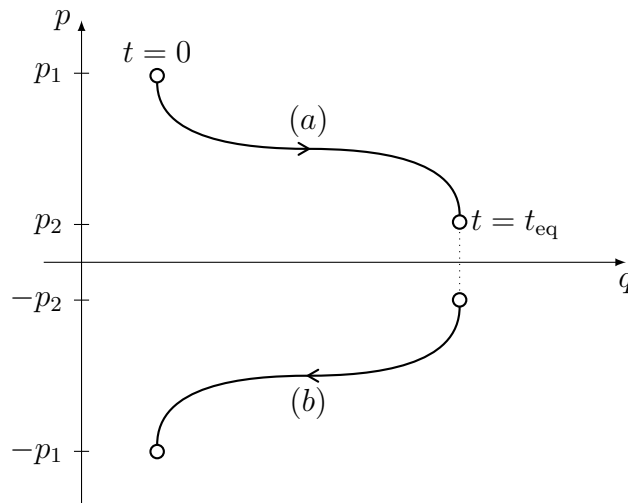
ahol $A^{(j)} = A(q^{(j)}, p^{(j)})$ az A mennyiség j -edik cellában felvett értékét jelöli. A később tárgyalt statisztikus fizikai sokaságok mindegyike ilyen módon értelmezett Gibbs-sokaság.

Kvantummechanikailag az ergodicitás és a kaotikus viselkedés sokkal nehezebben értelmezhető, mint a klasszikus mechanika keretein belül. Ugyanakkor, mint azt később látni fogjuk, a Gibbs-sokaság fogalma természetes módon kiterjeszthető kvantummechanikai rendszerekre is az ún. sűrűségoperátor (vagy másként sűrűségmátrix) segítségével, mely a $\rho(q, p)$ sűrűségfüggvény kvantummechanikai megfelelője.

1.1.4. Irreverzibilitás

Végezetül, ennek a bevezető jellegű fejezetnek lezárásaképpen az *irreverzibilitás* kérdésével foglalkozunk. Általános tapasztalat, hogy a makroszkopikus folyamatok általában irreverzibilisek, azaz csak egyik irányba játszódnak le spontán módon. Ez a mélyen gyökerező felismerés tükröződik abban, hogy az időt irányultnak kell tekintenünk („arrow of time”), a magukra hagyott rendszerek egyensúly felé való törekvése ennek az irreverzibilitásnak a megnyilvánulása. A termodinamika nyelvén ugyanezt fogalmazza meg az entrópiánövekedés elve.

Az irreverzibilitás elve azonban ellentmondani látszik két másik alapelvünknek. Egyfelől látszólag ellentmond az *ergodicitásnak*, melyből nyilván az is következik, hogy egy zárt, ergodikus rendszer elegendően hosszú idő után tetszőlegesen közel vissza kell jusson a kezdeti állapotához. Ezt fogalmazza meg szigorúbb formában a *Zermelo-féle visszatérési paradoxon*, mely Poincaré (nem csak ergodikus rendszerekre vonatkozó) visszatérési tételén alapul. Ez utóbbi szigorú matematikai kontextusban kimondja, hogy zárt és konzervatív mechanikai rendszerben a mozgás kváziperiodikus, azaz minden trajektória végtelen sokszor visszatér a kezdeti fázispont tetszőlegesen kicsi környezetébe. Bár eszerint egy nem egyensúlyi állapotban magára hagyott zárt rendszer időfejlődése során tetszőlegesen közel kerül kezdeti állapotához, ezt mégsem tapasztaljuk a valóságban.



1.3. ábra. Loschmidt-féle reverzibilitási paradoxon: az (a) relaxációs folyamat (b) időtükröztjét sosem tapasztaljuk, holott az is megfelel a mikroszkopikus dinamikának

!!!

Másfelől az irreverzibilitás fogalma ellentmondani látszik a *mikroszkopikus reverzibilitásnak*, azaz annak, hogy a mikroszkopikus fizikát leíró törvények (mind klasszikusan, mind a kvantummechanikában) invariánsak az időtükrözéssel szemben. Ezt fogalmazza

meg a *Loschmidt-féle reverzibilitási paradoxon*. Tegyük fel, hogy egy (q_1, p_1) állapotból elindított rendszer t_{eq} idő után eljut a (q_2, p_2) egyensúlyi állapotába! Ennek az állapotnak ugyanolyan valószínűségűnek kell lennie azonban, mint amikor a rendszer általánosított impulzusait képzeletben megfordítjuk a koordináták megváltoztatása nélkül (ez az időtükrözés operációja). Ekkor viszont a rendszer visszafelé követné eredeti trajektóriáját a q_1 kezdeti koordinátákhoz (lásd az 1.3. ábrát). Egy trajektóriának és időtükrözöttjének valószínűsége meg kell tehát egyezzen. Ez azonban például azt jelentené, hogy egy zárt tartály egyik feléből az egészre kiterjedő gáz magától visszahúzódna a tartály felébe – amit megint nem lehet soha megfigyelni.

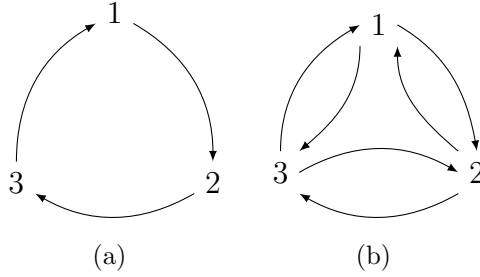
A fenti paradoxonok feloldása egyrészt abban rejlik, hogy a Poincaré-tétel nem nyilatkozik a visszatérési ciklus hosszáról; makroszkopikus rendszerekre a visszatérés kozmikus időknél felel meg. A rendszer valójában időfejlődése döntő részét egyensúlyi állapotokban tölti. Közeli pontok Poincaré-ciklusa ráadásul nagyon különböző is lehet. Másfelől, mint azt később jobban látni fogjuk, a kezdeti nemegyensúlyi állapotok egészen speciálisak, számuk egy makroszkopikus rendszerben teljesen elhanyagolható az egyensúlyi állapotokéhoz képest. Emiatt majdnem biztos, hogy egy egyensúlyi makrorendszert később is egyensúlyban találunk. Végezetül pedig a természetben zárt rendszerekkel sohasem találkozunk. A környezettel való akármilyen kicsiny kölcsönhatás is befolyásolja az általunk vizsgált rendszer dinamikáját.

A mikroszkopikus reverzibilitás elvének kulcsfontosságú következménye van az egyensúlyi állapotra nézve is: eszerint egy időtükrözésre invariáns rendszerben sem a mikroállapotok közötti direkt (oda), sem pedig az inverz (vissza) irány nem lehet kitüntetett, ezek átmeneti valószínűségei megegyeznek. Az egyensúlyi állapotban mint időfüggetlen állapotban a direkt és inverz folyamatok egyensúlyt kell tartsanak egymással. Az olyan állapotot, amelyikben a direkt és a fordított reakciók valószínűsége azonos, *részletes egyensúlynak* (angolul detailed balance) nevezzük.⁶ Az 1.4. ábra sematikusan mutatja két, időben állandó állapot részfolyamatait. A részletes egyensúly értelmében csak a (b) állapot felelhet meg egy időtükrözésre invariáns rendszer egyensúlyi állapotának, hiszen az (a) esetben hiányoznak az inverz folyamatok. Megjegyezzük, hogy zárt rendszerben a részletes egyensúly elvéből levezethető az azonos energiájú állapotok egyenlő valószínűségének elve (lásd az 1.2. fejezetet).

1.2. Az egyensúlyi állapot

A statisztikus fizika egyik sarokköve az *egyenlő valószínűségek elve*. Ez az elv azt mondja ki, hogy egy zárt rendszerben az elérhető mikroállapotok valószínűsége egyforma. Ebben az alfejezetben ezt az elvet igyekszünk megalapozni először a klasszikus mechanika majd pedig a kvantummechanika keretein belül. Először a klasszikus mechanikai mozgásegyenletekből kiindulva megmutatjuk, hogy kaotikus rendszerben, ahol a természetes,

⁶Ez nem tévesztendő össze a részleges egyensúly (local equilibrium) korábban bevezetett fogalmával.



1.4. ábra. (a) stacionárius, de nem egyensúlyi állapot, (b) részletes egyensúly

téridő-szimmetriákból következő megmaradó mennyiségeken (energia, impulzus, impulzusmomentum) kívül nincs más megmaradó mennyiség, az előző alfejezetben bevezetett $\rho(q, p)$ valószínűségi sűrűségfüggvény megfelelő koordinátarendszerben csak a Hamilton-függvényen keresztül függhet az általánosított koordinátáktól,

$$\rho_{\text{eq}}(q, p) = \rho_{\text{eq}}(\mathcal{H}(q, p)) . \quad (1.6)$$

Eszerint ergodikus rendszerben az azonos energiájú mikroállapotok valószínűsége megegyezik.

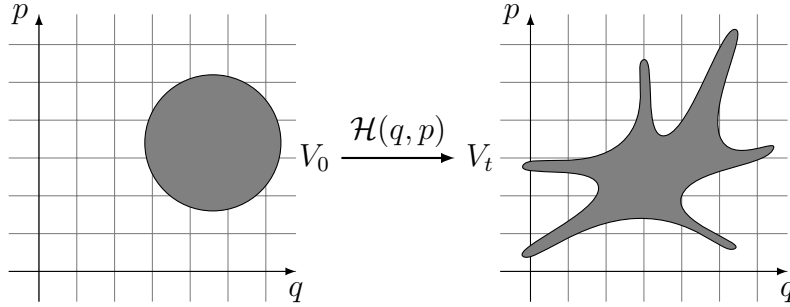
A fejezet másik felében (1.6) kvantummechanikai általánosítását adjuk. Először megmutatjuk, hogy általában egy kvantummechanikai alrendszer nem írható le hullámfüggvény segítségével, és bevezetjük a $\hat{\rho}$ sűrűségoperátor fogalmát. Ezután megmutatjuk, hogy egyensúlyban $\rho(q, p)$ -hoz hasonlóan $\hat{\rho}$ csak a Hamilton-operátor függvénye lehet, $\hat{\rho}_{\text{eq}} = \rho(\hat{\mathcal{H}})$.

1.2.1. A Liouville-egyenlet és következményei

Tekintsünk egy zárt, klasszikus mechanikai rendszert, melynek dinamikáját a $\mathcal{H}(q, p)$ Hamilton-függvény adja, és vizsgáljuk meg a fázistér egy tartományának mozgását! Egy kezdetben V_0 térfogatú tartomány t idő alatt egy V_t térfogatú tartománnyá fejlődik (1.5. ábra). *Liouville tétele* azt állítja, hogy $V_t = V_0$, tehát zárt rendszerben egy fázistartomány térfogata mozgásállandó. Ennek belátásához tekintsünk egy infinitezimális dt idő alatt bekövetkező δV fázistérfogat-változást! Ez felületi integrálok segítségével a következőképpen írható:

$$\delta V = V_{t+dt} - V_t = \int_{\partial V_t} \underbrace{v \, dt}_{ds} \, dA,$$

ahol $v = (\dot{q}, \dot{p})$ a fázistérbeli sebesség, dA pedig a V_t tartomány ∂V_t határának elemi felületvektora. A Gauss–Ostrogradszkij-tételt alkalmazva és bevezetve a fázistérbeli



1.5. ábra. A fázistérfogat időfejlődése

divergenciát kapjuk, hogy

$$\delta V = dt \int_{V_t} \text{div } v \, dV = 0,$$

hiszen a sebességtér divergenciája azonosan eltűnik, mivel a kanonikus egyenletek miatt

$$\text{div } v = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0.$$

Ez az egyenlet a Liouville-tétel egy másik, képszerű megfogalmazását adja: a fázistér pontjai összenyomhatatlan folyadékként áramlanak. Érdekes megemlíteni, hogy Liouville tétele nem szól a fejlődő fázistartomány alakjáról. Ahogy azt az 1.5. ábrán is igyekeztünk jelezni, a fázistartomány térfogata az időfejlődés során ugyan nem változik, alakja jellemzően rendkívül bonyolulttá válik, és ergodikus rendszerben behálózza a fázistér rendelkezésre álló részét.

Liouville tételének nagyon fontos következménye van a fázistérbeli valószínűség-sűrűségek időfejlődésére nézve. Preparáljuk a rendszerünket egy $t = 0$ kezdeti pillanatban valamilyen $\rho(q, p, 0) = \rho_0(q, p)$ eloszlás szerint, majd vizsgáljuk az időfejlődés során kialakuló $\rho(q, p, t)$ eloszlást! Tekintsünk most egy (q, p) körüli, piciny, dV_t térfogatú tartományt, majd Δt elteltével annak $(q + \Delta q, p + \Delta p)$ körüli $dV_{t+\Delta t}$ képét! Nyilvánvalóan annak a valószínűsége, hogy a rendszer t időpillanatban a dV_t fázistartományban volt, meg kell egyezzen azzal a valószínűséggel, hogy $t + \Delta t$ időpontban a $dV_{t+\Delta t}$ tartományban van,

$$\rho(q, p, t) \, dV_t = \rho(q + \Delta q, p + \Delta p, t + \Delta t) \, dV_{t+\Delta t}.$$

Miután Liouville tétele szerint a fázistérfogat állandó, így azonnal következik, hogy

$$\rho(q, p, t) = \rho(q + \Delta q, p + \Delta p, t + \Delta t).$$

Ebből a jobb oldalt sorba fejtve és a Δt időintervallummal nullához tartva azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial q} dq + \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial p} dp + \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} dt = 0,$$

azaz a fázistérbeli sűrűség teljes időderiváltja eltűnik:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.7)$$

Az (1.7) egyenletből a kanonikus egyenletek felhasználásával adódik a *Liouville-egyenlet*, azaz a fázistérbeli valószínűségi sűrűségfüggvény mozgásegyenlete,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\}, \quad (1.8)$$

ahol szokásos módon $\{f, g\}$ az f és g függvények *Poisson-zárójelét* jelöli,

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right).$$

A Liouville-egyenlet következménye, hogy egy egyensúlyi (következésképpen időfüggetlen, azaz stacionárius) ρ_{eq} sűrűségre

$$\frac{\partial \rho_{\text{eq}}}{\partial t} = 0 = \{\mathcal{H}, \rho_{\text{eq}}\},$$

tehát ρ_{eq} mozgásállandó. Ebből következik, hogy ρ_{eq} csak $\mathcal{H}(q, p)$ és más mozgásállandók (pl. teljes impulzus, teljes impulzuszórány, töltés, részecskeszám stb.) függvénye lehet. Így zárt rendszerben megfelelő, azaz nyugalomban lévő és nem forgó vonatkoztatási rendszert választva arra a következtetésre jutunk, hogy $\rho_{\text{eq}}(q, p) = \rho_{\text{eq}}(\mathcal{H}(q, p))$, ami éppen a fejezet elején megelőlegzett (1.6) egyenlet. Hangsúlyozzuk, hogy $\rho_{\text{eq}}(\mathcal{H})$ az energián kívül implicit módon függ az összes többi mozgásállandótól, melyek együttesen jellemzik az egyensúlyi állapotot: általánosságban ahány független mozgásállandója van egy rendszernek, pontosan annyi termodinamikai paraméterre van szükségünk a termodinamikai egyensúly jellemzéséhez.

1.2.2. Sűrűségmátrix és Neumann-egyenlet

A sűrűségmátrix

Egy zárt kvantummechanikai rendszer *tiszta állapotban* van, ha leírható egyetlen ψ hullámfüggvénnyel. Ebben az esetben – Schrödinger-képben – a rendszer $|\psi(t)\rangle$ állapotának

időfejlődését az (1.2) Schrödinger-egyenlet írja le, valamely \hat{A} operátor t időpillanatbeli várható értékét pedig $|\psi(t)\rangle$ -vel átlagolva határozhatjuk meg,

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle.$$

Egy kvantummechanikai rendszer alrendszere azonban jellemzően *kevert állapotban* van, azaz lehetetlen egyetlen, az alrendszerre szorítkozó hullámfüggvény segítségével leírni.⁷ Ennek szemléltetésére tekintsünk egy két darab feles spinből álló rendszert! Legyen az egyes spinek Hilbert-terének bázisa $\{|\uparrow_1\rangle, |\downarrow_1\rangle\}$ illetve $\{|\uparrow_2\rangle, |\downarrow_2\rangle\}$! Tételezzük fel továbbá, hogy például a spinek valamilyen gyenge kölcsönhatása miatt a teljes rendszer egy szingulett állapotban van,

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle).$$

Határozzuk meg ebben az állapotban valamilyen, az első spinre ható $\hat{O}^{(1)}$ operátor várható értékét! Miután $\hat{O}^{(1)}$ csak az első spinre hat, ezért a $\langle \sigma_1 \uparrow_2 | \hat{O}^{(1)} | \sigma'_1 \downarrow_2 \rangle$ jellegű kereszttagok eltűnnek:

$$\langle \psi | \hat{O}^{(1)} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle \uparrow_1 | \hat{O}^{(1)} | \uparrow_1 \rangle + \langle \downarrow_1 | \hat{O}^{(1)} | \downarrow_1 \rangle \right).$$

Nem található tehát olyan ψ_1 állapot az első spin Hilbert-terében, hogy $\langle \psi | \hat{O}^{(1)} | \psi \rangle = \langle \psi_1 | \hat{O}^{(1)} | \psi_1 \rangle$ teljesüljön, csupán ilyen állapotokban vett átlagok valószínűségi súlyokkal súlyozott lineáris kombinációjaként állítható elő $\hat{O}^{(1)}$ várható értéke.

Bevezethetjük viszont a

$$\underline{\underline{\rho}}^{(1)} \equiv \left\{ \rho_{\sigma_1\sigma'_1}^{(1)} \right\} \equiv \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

sűrűségmátrixot, valamint egy ennek megfelelő reprezentációfüggetlen *sűrűségoperátort*,

$$\hat{\rho} \equiv \sum_{\sigma_1, \sigma'_1} |\sigma_1\rangle \rho_{\sigma_1\sigma'_1}^{(1)} \langle \sigma'_1|,$$

melyek segítségével meghatározható az 1-es spin minden mérhető tulajdonsága. Definálva az $\hat{O}^{(1)}$ operátor $O_{\sigma_1\sigma'_1}^{(1)} \equiv \langle \sigma_1 | \hat{O}^{(1)} | \sigma'_1 \rangle$ mátrixát, kifejezhetjük $\hat{O}^{(1)}$ várható értékét:

$$\langle \psi | \hat{O}^{(1)} | \psi \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma'_1} \rho_{\sigma_1\sigma'_1}^{(1)} \left(\hat{O}^{(1)} \right)_{\sigma'_1\sigma_1} = \text{Tr} \left\{ \underline{\underline{\rho}}^{(1)} \underline{\underline{O}}^{(1)} \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}^{(1)} \hat{O}^{(1)} \right\}.$$

⁷A kevert állapot fogalma nem összetévesztendő a kvantummechanikából ismert *szuperponált állapot* fogalmával, a szuperponált állapot is tiszta állapot.

Természetesen egy tiszta rendszert is jellemezhetünk sűrűségmátrix ill. sűrűségoperátor segítségével. Kifejtve a rendszer ψ hullámfüggvényét egy $\{\varphi_n\}_{n=1}^{\infty}$ teljes ortonormált rendszeren,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle, \quad c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle,$$

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m A_{nm} = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm} = \text{Tr } \underline{\underline{\rho}} \underline{\underline{A}},$$

ahol $\underline{\underline{A}}$ az $A_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle$ mátrixelemekből képezett mátrix, $\underline{\underline{\rho}}$ pedig a *sűrűségmátrix*, $(\underline{\underline{\rho}})_{nm} = \rho_{nm} = c_m^* c_n$. Ebben az esetben a sűrűségoperátor egyszerűen

$$\hat{\rho} = \sum_{n,m} c_m^* c_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_m| = |\psi\rangle \langle \psi|, \quad (1.9)$$

tehát tiszta állapotban a rendszer sűrűségmátrixa nem más, mint egy a rendszer hullámfüggvényének megfelelő projektor.

A sűrűségmátrix koncepciója tehát általánosabb, mint a hullámfüggvény koncepciója, és alkalmas mind a nyílt illetve kevert állapotban lévő kvantummechanikai rendszerek, mind pedig a tiszta állapotban lévő zárt rendszerek leírására. A fenti, két spinre vonatkozó példa könnyedén általánosítható egy összetett rendszer részrendszerének leírására. Tegyük föl, hogy az általunk vizsgált rendszer felosztható egy az érdeklődésünkre számotartató alrendszerre ($s = \text{system}$), valamint ennek környezetére ($e = \text{environment}$), melyek között elhanyagolható a kölcsönhatás! Ekkor a rendszer teljes Hamilton-operátora felírható

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_e$$

alakban, ahol $\hat{\mathcal{H}}_s$ az alrendszer, $\hat{\mathcal{H}}_e$ pedig a környezet Hamilton-operátora. Ezek sajátállapotai kielégítik az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet,

$$\hat{\mathcal{H}}_s |i\rangle = E_i |i\rangle, \quad \hat{\mathcal{H}}_e |e\rangle = E_e |e\rangle,$$

és a teljes rendszer Hilbert-terén $\{|i\rangle \otimes |e\rangle\}$ bázist alkot.

Tegyük most fel, hogy a teljes rendszer valamilyen ψ tiszta állapotban van, és fejtsük ezt ki az előbbi bázisban,

$$|\psi\rangle = \sum_{i,e} \alpha_{ie} |i\rangle \otimes |e\rangle = \sum_{i,e} \alpha_{ie} |i, e\rangle. \quad (1.10)$$

Határozzuk most meg egy valamilyen, csak az alrendszerünkön ható $\hat{A} = \hat{A}^{(s)} \otimes \hat{I}^{(e)}$ operátor várható értékét ($\hat{I}^{(e)}$ a környezet Hilbert-terén az egységoperátor)!

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{\substack{i,e \\ j,e'}} \alpha_{ie}^* \langle i, e | \hat{A} | j, e' \rangle \alpha_{je'} = \sum_{i,j} A_{ij}^{(s)} \left(\sum_e \alpha_{je} \alpha_{ie}^* \right) = \sum_{i,j} A_{ij}^{(s)} \rho_{ji}^{(s)}, \quad (1.11)$$

ahol bevezettük az alrendszer

$$\hat{\rho}^{(s)} \equiv \sum_{\substack{i,j \\ e}} |i\rangle \alpha_{ie} \alpha_{je}^* \langle j| = \sum_{i,j} |i\rangle \rho_{ij}^{(s)} \langle j| \quad (1.12)$$

sűrűségoperátorát és annak $\rho_{ij}^{(s)}$ mátrixelemeit (azaz a sűrűségmátrixot).

A sűrűségoperátort kifejezhetjük kicsit formálisabban is:

$$\hat{\rho}^{(s)} \equiv \text{Tr}_e \{ |\psi\rangle \langle \psi| \} = \sum_e \langle e | \psi \rangle \langle \psi | e \rangle,$$

ahol $\text{Tr}_e \{ .. \}$ a környezetre való trace operációt jelöli. Ez a definíció könnyedén általánosítható kevert állapotban lévő rendszerek alrendszerére is.

Felhasználva a $\sum_j |j\rangle \langle j| = \hat{I}^{(s)}$ teljességi összefüggést, kifejezhetjük \hat{A} várható értékét kompaktabb alakban is:

$$\sum_{i,j} A_{ij}^{(s)} \rho_{ji}^{(s)} = \sum_{i,j} \langle i | \hat{A}^{(s)} | j \rangle \langle j | \hat{\rho}^{(s)} | i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{A}^{(s)} \hat{\rho}^{(s)} | i \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{A}^{(s)} \hat{\rho}^{(s)} \right\}.$$

Ezt felhasználva tehát az (1.11) egyenlet bázisfüggetlenül, operátoralakban is kifejezhető,

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{A}^{(s)} \hat{\rho}^{(s)} \right\} = \text{Tr} \left\{ \underline{\underline{A}}^{(s)} \underline{\underline{\rho}}^{(s)} \right\}.$$

A sűrűségmátrix tulajdonságai

Vizsgáljuk meg most a sűrűségoperátor tulajdonságait! Az (1.12) definícióból közvetlenül látszik, hogy $\hat{\rho}^{(s)}$ hermitikus, hiszen

$$(\hat{\rho}^{(s)})^\dagger = \left(\sum_{\substack{i,j \\ e}} |i\rangle \alpha_{ie} \alpha_{je}^* \langle j| \right)^\dagger = \sum_{\substack{i,j \\ e}} |j\rangle \alpha_{ie}^* \alpha_{je} \langle i| = \hat{\rho}^{(s)}.$$

Ebből következik, hogy p_ν sajátértékei valósak, $|\nu\rangle$ sajátvektorai pedig ortonormált bázist alkotnak, melyben $\hat{\rho}^{(s)}$ diagonális. $\hat{\mathcal{H}}_s$ sajátállapotai helyett ezeket használva tehát bázisvektorként kapjuk, hogy

$$\hat{\rho}^{(s)} = \sum_\nu |\nu\rangle \left(\sum_e \alpha_{\nu e} \alpha_{\nu e}^* \right) \langle \nu| = \sum_\nu p_\nu |\nu\rangle \langle \nu|, \quad (1.13)$$

ahol a spektrálfelbontás együtthatói nemnegatív valós számok,

$$p_\nu = \sum_e |\alpha_{\nu e}|^2.$$

A sűrűségoperátor nyoma 1, hiszen az egységoperátor várható értékéből

$$1 = \langle \psi | \hat{I} | \psi \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{I}^{(s)} \hat{\rho}^{(s)} \right\} = \text{Tr} \hat{\rho}^{(s)}. \quad (1.14)$$

Ebből $\hat{\rho}^{(s)}$ (1.13)-beli alakját használva azonnal következik, hogy

$$\sum_{\nu} p_{\nu} = 1.$$

A fentiekből látszik, hogy a sűrűségmátrix sajátértékei valószínűségeként értelmezhetők: az alrendszerünk p_{ν} valószínűséggel tartózkodik a $|\nu\rangle$ állapotban. Ez még világosabbá válik, ha egy $\hat{A}^{(s)}$ operátor várható értékét a $\hat{\rho}^{(s)}$ sajátvektorai által kifeszített bázisban számítjuk ki:

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}^{(s)} \hat{A}^{(s)} \right\} = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle \nu | \hat{A}^{(s)} | \nu \rangle.$$

Tiszta állapotban, amikor az alrendszert egyetlen hullámfüggvénnyel le tudjuk írni, az (1.13) kifejezés jobb oldalán csak egyetlen tagra van szükségünk. Ekkor tehát egyetlen súly különbözik csak 0-tól, $p_{\mu} = 1$, $p_{\nu(\neq\mu)} = 0$. Ekkor a sűrűségoperátor egyszerűen egy projektor, és négyzete megegyezik önmagával,

$$\left(\hat{\rho}_{\text{tiszta}}^{(s)} \right)^2 = (|\mu\rangle \langle \mu|)^2 = |\mu\rangle \langle \mu| = \hat{\rho}_{\text{tiszta}}^{(s)}.$$

Általános esetben, azaz kevert állapot esetében azonban létezik olyan sajátérték, amire $p_{\nu}^2 \neq p_{\nu}$, és így

$$\left(\hat{\rho}^{(s)} \right)^2 = \sum_{\nu, \nu'} p_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu| p_{\nu'} |\nu'\rangle \langle \nu'| = \sum_{\nu} p_{\nu}^2 |\nu\rangle \langle \nu| \neq \hat{\rho}^{(s)}.$$

A Neumann-egyenlet

Mind ez idáig a sűrűségmátrixot egyetlen pillanatban vizsgáltuk. Schrödinger-képben azonban a sűrűségmátrix a hullámfüggvényhez hasonlóan fejlődik az időben, $\hat{\rho}^{(s)} = \hat{\rho}^{(s)}(t)$. Az időfüggést az előző tárgyalás során az α_{ie} együtthatók hordozzák:

$$\alpha_{ie} \rightarrow \alpha_{ie}(t) = e^{-i(E_i + E_e)t/\hbar} \alpha_{ie}.$$

Ezzel megismételve a korábbi levezetést azt kapjuk, hogy a sűrűségmátrix ill. sűrűségoperátor kifejezhetők a következőképp:

$$\rho_{ij}^{(s)}(t) = \sum_e \alpha_{ie}(t) \alpha_{je}^*(t) = e^{-iE_i t/\hbar} \left(\sum_e \alpha_{ie} \alpha_{je}^* \right) e^{iE_j t/\hbar} = e^{-iE_i t/\hbar} \rho_{ij}^{(s)}(0) e^{iE_j t/\hbar}, \quad (1.15)$$

$$\hat{\rho}^{(s)}(t) = \sum_{i,j} |i\rangle \rho_{ij}^{(s)}(t) \langle j| = \sum_{i,j} e^{-iE_i t/\hbar} |i\rangle \rho_{ij}^{(s)}(0) \langle j| e^{iE_j t/\hbar} = e^{-i\hat{H}_s t/\hbar} \hat{\rho}^{(s)}(0) e^{i\hat{H}_s t/\hbar}. \quad (1.16)$$

Megnyugtatóan látjuk tehát, hogy egy környezetével *nem kölcsönható* rendszer sűrűségmátrixának időfejlődését és így persze minden mérhető mennyiségének időfejlődését teljes mértékben meghatározza az alrendszer $\hat{\mathcal{H}}_s$ Hamilton-operátora. Egy ilyen rendszert tehát tekinthetünk zártnak. Ugyanakkor fontos ismét hangsúlyozni, hogy ez nem jelenti azt, hogy a rendszerünk tiszta állapotban van, hiszen az általunk vizsgált rendszer és a környezet hullámfüggvényei „összefonódhatnak”, akár csak a feles spinekből álló rendszer példájában. Ekkor a rendszerünk szükségszerűen kevert állapotban lesz, bár az időfejlődés során nem hat kölcsön a környezetével.

Az (1.16) egyenletet az idő szerint deriválva megkaphatjuk a sűrűségoperátor mozgásegyenletét, a *Neumann-egyenletet*:

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{\rho}^{(s)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_s e^{-i\hat{\mathcal{H}}_s t/\hbar} \hat{\rho}^{(s)}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}_s t/\hbar} + \frac{i}{\hbar} e^{-i\hat{\mathcal{H}}_s t/\hbar} \hat{\rho}^{(s)}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}_s t/\hbar} \hat{\mathcal{H}}_s, \\ \frac{d\hat{\rho}^{(s)}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}^{(s)}(t), \hat{\mathcal{H}}_s].\end{aligned}\tag{1.17}$$

Ez az egyenlet a Schrödinger-egyenlet kevert állapotban lévő rendszerre való általánosítása.⁸

Fontos speciális eset a stacionárius (egyensúlyi) állapot. Ekkor a sűrűségoperátor sem függhet az időtől, tehát

$$\frac{d\hat{\rho}_{\text{eq}}^{(s)}}{dt} = 0 \Rightarrow [\hat{\mathcal{H}}_s, \hat{\rho}_{\text{eq}}^{(s)}] = 0.$$

Egyensúlyban tehát a sűrűségoperátor felcserél a rendszer Hamilton-operátorával. Ilyenkor a két operátornak van közös sajátfüggvényrendszere, vagyis az energia-sajátállapotok megfelelően választott $\{|i\rangle\}$ bázisán a sűrűségoperátor diagonális,

$$\hat{\rho}_{\text{eq}}^{(s)} = \sum_i p_i |i\rangle \langle i|.$$

Ilyen állapotban tehát mondhatjuk, hogy a rendszer p_i valószínűséggel van az E_i energiájú $|i\rangle$ állapotban.

A klasszikus rendszerek esetében láttuk, hogy ergodikus rendszerekben az egyensúlyi állapotban az azonos energiájú mikroállapotok valószínűsége megegyezett. Megpróbálhatjuk ezt alátámasztani egy egyszerű gondolatmenet segítségével a kvantumrendszerek esetében is. Koncentráljunk a sűrűségmátrix diagonális elemeire, és tegyük fel, hogy a rendszerünket leíró Hamilton-operátorban szerepel egy pici, általunk figyelmen kívül

⁸(1.17)-et nem szabad összekevernünk a mérhető mennyiségeket leíró operátorok Heisenberg-képbeli mozgásegyenletével. Heisenberg-képben ugyanis a sűrűségmátrix időfüggetlen (akár csak a hullámfüggvény), az operátorokat viszont egy (1.17)-hez hasonló mozgásegyenlet fejleszti, csak éppen a kommutátor előjele ellenkező.

hagyott statikus (vagy nagyon lassan változó) perturbáció, $\widehat{\mathcal{H}}_s \rightarrow \widehat{\mathcal{H}}_s + \delta\widehat{\mathcal{H}}$. Ez a $\delta\widehat{\mathcal{H}}$ perturbáció átmeneteket generál az állapotok között, melyek rátája a Fermi-arany szabály értelmében, azaz a perturbációs számítás legalacsonyabb rendjében

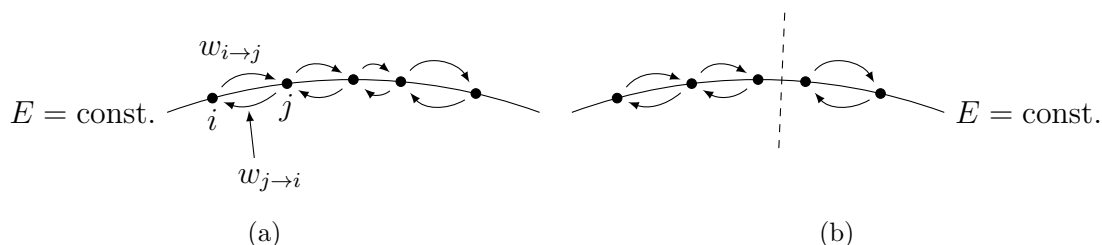
$$w_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | \delta\widehat{\mathcal{H}} | j \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j) = w_{j \rightarrow i}.$$

Tegyük most fel, hogy a rendszerünk p_i valószínűséggel van az i -edik állapotban! Az egyes állapotokban való tartózkodás valószínűségének megváltozása be- és kiszóródások révén történhet, amit kifejezhetünk egy ún. mesteregyenlet formájában,

$$\dot{p}_i = \sum_{j(\neq i)} p_j w_{j \rightarrow i} - \sum_{j(\neq i)} p_i w_{i \rightarrow j} = - \sum_{j(\neq i)} w_{i \rightarrow j} (p_i - p_j).$$

Később látni fogjuk, hogy ez az egyenlet egy stacionárius állapothoz való relaxációhoz vezet, melyben a jobb oldal eltűnik, és teljesül a részletes egyensúly: $p_i w_{i \rightarrow j} = p_j w_{j \rightarrow i}$. Ha teljesül az időtükrözési szimmetria (ahogy ezt a fenti egyenletekben feltettük), akkor $w_{i \rightarrow j} = w_{j \rightarrow i}$, amiből azonnal következik, hogy $p_i = p_j$ minden olyan állapotra, amire $w_{j \rightarrow i} \neq 0$. Egy zárt kvantummechanikai rendszer ez alapján *ergodikus*, ha minden azonos energiájú állapot össze van kötve egymással átmeneti ráták valamilyen láncolatával (1.6. ábra). Ekkor minden azonos energiájú állapot betöltési valószínűsége meg kell egyezzen: $p_i = p_j$ ha $E_i = E_j$. Ezt az eredményt megfogalmazhatjuk operátoralakban is,

$$\widehat{\rho}_{\text{eq}}^{(s)} = \widehat{\rho}_{\text{eq}}^{(s)}(\widehat{\mathcal{H}}_s).$$



1.6. ábra. Azonos energiájú állapotok közti átmenetek (a) ergodikus (b) nem ergodikus rendszerben.

Korrespondencia

A fázistérbeli valószínűségi sűrűségfüggvényeken alapuló klasszikus és a kvantummechanikai sűrűségmátrix-leírást összegzi az 1.1. táblázat. A két leírás közti párhuzamok világosak: az (1.17) Neumann-egyenlet az (1.8) Liouville-egyenlet kvantummechanikai megfelelője: benne a fázistérbeli sűrűségfüggvényt a sűrűségoperátor helyettesíti, a Hamilton-függvény szerepét a Hamilton-operátor játssza, és a Poisson-zárójeleket (i/\hbar -sal szorzott) kommutátor helyettesíti, $\{f, g\} \rightarrow (i/\hbar)[\widehat{g}, \widehat{f}]$.

	klasszikus	kvantummechanikai
mikroleírás	fáziscella (fázistér)	kvantumállapot (Hilbert-tér)
eloszlás	$\rho(q, p)$	$\hat{\rho}$
átlagérték	$\bar{A} = \int A(q, p) \rho(q, p) d^s q d^s p$	$\langle A \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{A} \}$
mozgásegyenlet	$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{ \mathcal{H}, \rho \}$	$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{\mathcal{H}}]$
egyensúlyi állapot	$\rho(q, p) = \rho(E(q, p))$	$\hat{\rho} = p(\hat{\mathcal{H}}), \quad \rho_{ij} = \delta_{ij} p(E_i)$

1.1. táblázat. A klasszikus és a kvantummechanikai leírás összehasonlítása

Az 1.1. táblázatban bemutatott megfeleltetés nem szoros értelemben vett korrespondencia, mivel a $\hat{\rho}$ operátor nem a $\rho(q, p)$ valószínűségi sűrűségfüggvény operátora. A teljes analógia felépíthető az ún. Wigner-függvények segítségével, amelyek tárgyalása túlmutat a jelen kereteken.

1.3. A mikrokanonikus sokaság

Az előző fejezetben lefektettük a statisztikus fizika néhány alapelvét, és meghatároztuk alapfogalmait. Ebben a fejezetben bevezetjük a legalapvetőbb Gibbs-sokaság, az ún. *mikrokanonikus sokaság* fogalmát. Megadjuk a termodinamikából ismert termodinamikai változók és mennyiségek statisztikus fizikai definícióját, és megmutatjuk, hogy ezek makrorendszerekre megegyeznek a termodinamikában heurisztikus módon bevezetett termodinamikai változókkal.

1.3.1. Állapotsűrűség, állapotszám, normál rendszerek

A statisztikus fizikai elvek használatához szükségünk lesz arra az információra, hogy hány adott energiájú állapota van egy általunk vizsgált rendszernek. Ennek egyik jellemzője az $\Omega_0(E)$ *állapotszám*, a rendszer E -nél nem nagyobb energiájú állapotainak száma,

$$\Omega_0(E) \equiv \sum_{\substack{i \\ E_i \leq E}} 1 = \sum_i \Theta(E - E_i).$$

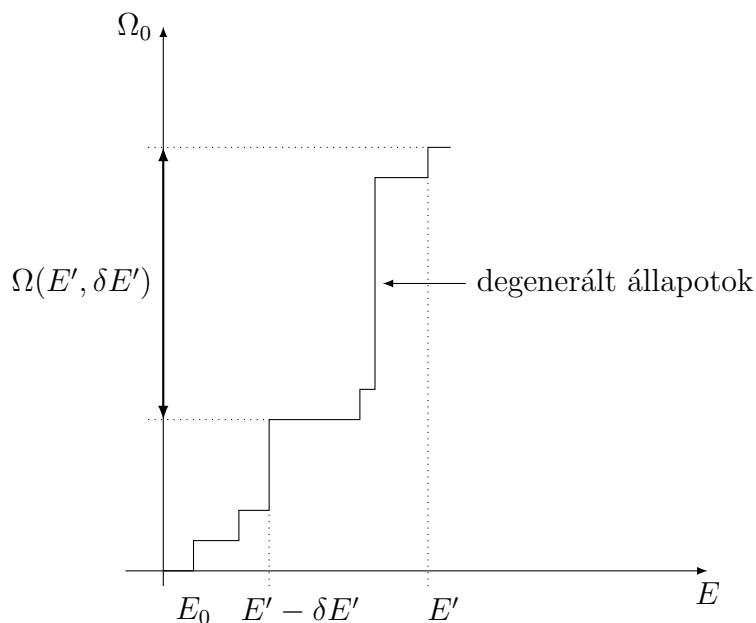
Definiálhatjuk az $[E - \delta E, E]$ energiasávba eső állapotok $\Omega(E, \delta E)$ számát is,

$$\Omega(E, \delta E) \equiv \Omega_0(E) - \Omega_0(E - \delta E) = \sum_{E - \delta E < E_i \leq E} 1.$$

Mint később látni fogjuk, egy makrorendszerben az energiaszintek nagyon sűrűn helyezkednek el, és érdemes definiálni az állapotok energia szerinti $\omega(E)$ *állapotsűrűségét* is:

$$\omega(E) \equiv \frac{d\Omega_0(E)}{dE}.$$

E három, egymással szoros kapcsolatban lévő mennyiség viszonyát szemlélteti az 1.7. illetve az 1.8. ábra.



1.7. ábra. Az állapotszám és annak energiafüggése

A fenti definíciók egyértelműek kvantummechanikai rendszerekre, de nem világos, hogy hogyan kell leszámolnunk egy klasszikus rendszer állapotait. Ehhez a korrespondencia-elvet illetve a kváziklasszikus közelítést hívhatjuk segítségül. Tekintsünk először egy egydimenziós mozgást, és használjuk a kváziklasszikus Bohr–Sommerfeld-kvantálást! Ennek értelmében az egyébiránt klasszikusan leírt konzervatív rendszer csak olyan zárt pályákon mozoghat (ezeknek megfelelő energiával), amelyekre

$$\oint_{\mathcal{H}(q,p)=E_n} p dq = \int_{\mathcal{H}(q,p) \leq E_n} dp dq = nh, \quad (1.18)$$

ahol h a Planck-állandó és n egész szám. Bár a Bohr–Sommerfeld-kvantálás nem adja vissza a zérusponti energiát, a nagyenergiás állapotok fázistérbeli sűrűségét jól adja meg: (1.18) szerint egy Ξ fázistérfogatú tartományban $n = \Xi/h$ kvantumállapot van. Ez alapján azt gondolnánk, hogy egy s szabadsági fokú rendszer állapotainak száma

$$\Omega_0(E) \stackrel{?}{=} \int_{\mathcal{H}(q,p) \leq E} \frac{d^s p d^s q}{h^s}.$$

Szem előtt kell azonban tartani azt is, hogy az azonos részecskék a kvantummechanika elvei szerint megkülönböztethetetlenek. Ezért el kell osztanunk a fenti integrált a felcserélés útján kapható ekvivalens állapotok $N(s)$ számával:

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{N(s)} \int_{\mathcal{H}(q,p) \leq E} \frac{d^s p d^s q}{h^s}.$$

Az ideális gáz állapotszáma

Egyszerű példaként vizsgáljuk meg az *ideális gáz*, azaz egy olyan részecskékből álló gáz állapotszámát, amelyek egymással és az őket tartalmazó tartály falával elhanyagolható mértékben hatnak csak kölcsön! Hangsúlyozzuk, hogy valamilyen gyenge kölcsönhatásra mindenképpen szükségünk van, hogy a gázt alkotó részecskék termodinamikai egyensúlyba kerülhessenek. Vegyünk tehát N darab V térfogatba zárt m tömegű klasszikus szabad részecskét! A kölcsönhatásukat elhanyagolva csak a részecskék kinetikus energiáját vesszük figyelembe,

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m},$$

ahol most a részecskék impulzusainak három-három komponensét egyetlen $3N$ dimenziós vektorba rendeztük. Ekkor $N(s) = N!$, tehát a klasszikusan⁹ számított állapotszám

$$\Omega_0(E) = \int_{\mathcal{H}(q,p) \leq E} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} d^{3N} p.$$

A jobboldali integrál épp egy $3N$ -dimenziós, $\sqrt{2mE}$ sugarú gömb térfogata. Megmutatható, hogy egy d -dimenziós, r sugarú gömb térfogata

$$V_d(r) = r^d \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)},$$

⁹Az (1.3.1) kifejezés bizonyos értelemben „szemiklasszikus”, hiszen az állapotok állapottérbeli sűrűsége a szemiklasszikus kvantáláson alapszik.

ahol $\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt$ a *gamma-függvény*. Ennek két nevezetes tulajdonsága, hogy $\Gamma(n+1) = n!$ ha n egész, továbbá a Stirling-formula értelmében $\ln \Gamma(z) \approx z \ln z - z + \mathcal{O}(\ln z)$. Így

$$\Omega_0(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} = \frac{1}{\Gamma(N+1)} \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}.$$

A Stirling-formulát alkalmazva aszimptotikusan (az $\mathcal{O}(\ln N)$ tagokat elhagyva)

$$\begin{aligned} \ln \Omega_0(E) &\approx -N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right) \\ &= \frac{3N}{2} \ln \left[\frac{2}{3} \frac{E}{N} \frac{2\pi m}{h^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \right] + \frac{5N}{2}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Ez a kifejezés rendkívül tanulságos. Egyfelől azt látjuk, hogy

$$\ln \Omega_0(E) = N \varphi(E/N, V/N)$$

alakú, tehát elsőrendű homogén függvény, hasonlóan a termodinamika extenzív állapotjelzőihez. Másfelől (1.19) argumentumát vizsgálva azt találjuk, hogy az a részecskék tipikus $d \sim (V/N)^{1/3}$ távolságának, és $\lambda_T \sim h/\sqrt{2mE/N}$ kvantummechanikai hullámhosszának (termikus de Broglie-hullámhosszának, lásd majd a 2.1.5. alfejezetet) hányadosától függ csak. Amennyiben $d \gg \lambda_T$, azaz a részecskék szemiklasszikusak, úgy a logaritmus egy 1-nél nagyobb szám, és $\Omega_0(E)$ asztronómiai értéket vesz fel, $\Omega_0(E) \sim e^{\text{const} \times 10^{23}}$.

Érdekes $\ln \Omega_0(E)$ -t az energia szerint deriválni, és meghatározni $\omega(E)$ -t,

$$\omega(E) = \frac{3N}{2E} \Omega_0(E).$$

Ez a kifejezés azt mutatja nekünk, hogy a rendszer állapotainak száma többszörösére emelkedhet, ha csak egyetlen részecskének az átlagos E/N energiájával megemeljük az összenergiát!

Normál rendszerek, termodinamikai limesz

Az ideális gáz esetében bemutatott tulajdonságok általánosak, és kvalitatíve jellemzőek a makrorendszerek többségére. Általában is igaz, hogy egy makrorendszer állapotszáma meredeken nő a rendszer méretével és az energiával,

$$\begin{aligned} \Omega_0 &\propto e^{\varphi N} & \text{ha } \frac{E}{N}, \frac{V}{N} \text{ rögzített,} \\ \Omega_0 &\propto E^{\alpha N} & \text{ha } N, V \text{ rögzített,} \end{aligned}$$

ahol φ illetve $\alpha \sim \mathcal{O}(1)$ nagyságú konstansok. Következésképpen a *szinttávolság*, azaz az energiaszintek közötti távolság $e^{-\alpha(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}) \cdot N}$ szerint változik. A vezető rendtől való eltérés melletti korrekciók jellemzően logaritmikusak,

$$\ln \Omega_0(E, N, V) = N \varphi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + \mathcal{O}(\ln N).$$

Az előbbi tulajdonságokkal jellemzett rendszereket *normál rendszernek* nevezzük. Mikrorendszerek általában nem normál rendszerek, de a valóságban előforduló makroszkopikus rendszerek legtöbbször normál rendszerként viselkednek.

Makroszkopikus rendszerek esetén, ahol $N \sim 10^{23}$, gyakran célszerű az $N \rightarrow \infty$ határesetet nézni, miközben az $\frac{E}{N}$ fajlagos energiát és a $\frac{V}{N}$ fajlagos térfogatot rögzítjük. Ezt a határesetet nevezzük *termodinamikai limesznek* (TDL). Ebben a határesetben elegendő $\ln \Omega_0$ -nak az N -ben (E -ben, V -ben) vezető rendű járulékát figyelembe venni, így elhanyagolva az esetleges végesméret-korrekciókat. Termodinamikai limeszben tehát normál rendszerekben $\ln \Omega_0$ az extenzív változók *homogén elsőrendű függvénye*.

Ideális kvantumgáz állapotszáma

Tanulságos az ideális gázra vonatkozó klasszikus eredményt kvantummechanikailag is levezetni. Tekintsünk N darab, egy L élhosszúságú kockába zárt, független, spin nélküli részecskét! A Hamilton-operátor

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m},$$

tehát egymással kommutáló egydimenziós (kinetikus energia-) operátorok összege. Így a (szimmetrizálatlan) hullámfüggvény is faktorizálódik $3N$ darab egyváltozós hullámfüggvény szorzatára, a teljes energia pedig egy adott N -részecskés állapotban az egyes sajátenergiák összege. A dobozba zárt részecske egydimenziós problémájából ismert, hogy olyan $\hbar k_i$ impulzussal van csak megoldása a Schrödinger-egyenletnek, amelyre $k_i = \frac{\pi}{L} n_i$ valamely $n_i \geq 1$ egész számra. Következésképpen a rendszer energiája

$$E(n_1, \dots, n_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} E_i(n_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n_i^2$$

egy adott $\{n_i\}_{i=1}^{3N}$ kvantumszámsorozat esetén. Az állapotszámot egy E energiánál így az határozza meg, hogy hány ilyen sorozat esetén kisebb az energia mint E ,

$$\begin{aligned}\Omega_0(E) &= \frac{1}{N!} \sum_{\{n_i\}} \Theta \left(E - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n_i^2 \right) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\{n_i\}} \Theta \left(\frac{2mEL^2}{\hbar^2 \pi^2} - \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \right).\end{aligned}$$

Itt Ω_0 kifejezésében figyelembe vettük a részecskék megkülönböztethetlenségét is, de ugyanakkor elhanyagoltuk a teljes rendszer hullámfüggvényének szimmetriatulajdonságaira vonatkozó megszorításokat, vagyis azt, hogy a részecskék fermionok, vagy bozonok.¹⁰

Az n_i -kre vonatkozó korlát tekinthető egy $3N$ -dimenziós, $\tilde{r} = \frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar\pi}$ sugarú gömb belső pontjainak koordinátáira vonatkozó összefüggésként, azzal a megszorítással, hogy minden n_i koordináta pozitív. Az $E/N =$ véges, $L \rightarrow \infty$ határesetben $\sum_{i=1}^{3N} n_i^2$ közelítőleg egyenlő egy $3N$ -dimenziós, \tilde{r} sugarú gömb térfogatának 2^{-3N} -ed részével. ($N = 1$ esetén egy nyolcad gömbben helyezkednek el az (n_1, n_2, n_3) pontok). Így az állapotszám

$$\begin{aligned}\Omega_0(E) &= \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{2} \right)^{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \underbrace{(L^3)^N}_{V^N} \left(\frac{1}{\hbar\pi} \right)^{3N} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left(\frac{2\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}},\end{aligned}\tag{1.20}$$

ami megegyezik a klasszikus eredménnyel. Hangsúlyozzuk, hogy ez a levezetés csak közelítő; $d \sim \lambda_T$ esetén figyelembe kell venni a hullámfüggvény pontos (bozonikus vagy fermionikus) szimmetriáját (lásd a 2.1.1. fejezetet).

1.3.2. A mikrokanonikus sokaság definíciója és jellemzői

A mikrokanonikus eloszlás

Tekintsünk egy zárt rendszert adott részecskeszámmal és térfogattal, melynek E energiája $\delta E (\ll E)$ bizonytalansággal ismert! Az *egyenlő valószínűségek elvének* értelmében feltesszük, hogy a rendszer $\Omega(E, \delta E)$ lehetséges (elérhető) állapota között nincs kitüntetett, így mindegyikben egyenlő valószínűséggel tartózkodik a rendszer. Feltesszük tehát,

¹⁰Később látni fogjuk, hogy ez a közelítés a $d \gg \lambda_T$ feltétel teljesülésekor alkalmazható.

hogy egy i indexű állapot valószínűsége

$$p_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} & \text{ha } E - \delta E < E_i \leq E \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases} \quad (1.21)$$

Ez az úgynevezett *mikrokanonikus eloszlás*. A mikrokanonikus sokaság fenti eloszlása, vagyis az egyenlő valószínűségek elve posztulátum, amely nem bizonyítható, ám ahogy azt az 1.2. fejezetben láttuk, konkrét rendszerek vizsgálatán keresztül ill. néhány absztrakt tétel segítségével plauzibilissé tehető. Végző soron azonban az (1.21) hipotézis alapján felépített statisztikus fizika és termodinamika kísérletekkel való összevetése bizonyítja (1.21) helyességét.

Entrópia

A termodinamikával kiépítendő kapcsolatokhoz meg kell találnunk a termodinamikai mennyiségek mikrokanonikus sokaságbeli megfelelőit. A mikrokanonikus sokaságban az entrópiát posztuláljuk, majd ebből származtatjuk az intenzív termodinamikai mennyiségeket. A mikrokanonikus sokaság *entrópiáját* a *Boltzmann-összefüggés* definiálja,

$$\check{S} = \check{S}(E, V, N) \equiv k_B \ln \Omega(E, \delta E), \quad (1.22)$$

ahol $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ a Boltzmann-állandó, $\delta E \ll E$ pedig egy nagyon keskeny energiasávot jelöl, amit választhatunk például $\mathcal{O}(E/N)$ nagyságrendűnek. Az előbbi egyenletben kiemeltük, hogy az állapotszám parametrikusan függ a rendszer térfogatától illetve a részecskeszámától is, tehát az entrópia ezek függvénye is.

Az entrópiából formálisan parciális deriválással származtathatjuk az intenzív változókat, azaz a hőmérsékletet (\check{T}), a nyomást (\check{p}) és végül a kémiai potenciált ($\check{\mu}$),

$$\frac{1}{\check{T}} \equiv \frac{\partial \check{S}}{\partial E}, \quad \frac{\check{p}}{\check{T}} \equiv \frac{\partial \check{S}}{\partial V}, \quad -\frac{\check{\mu}}{\check{T}} \equiv \frac{\partial \check{S}}{\partial N}. \quad (1.23)$$

A fenti jelöléssel azt kívánjuk hangsúlyozni, hogy \check{S} , \check{T} , \check{p} és $\check{\mu}$ statisztikus fizikai mennyiségek, azonosságuk termodinamikai megfelelőikkel bizonyításra szorul.

A fenti posztulátum illetve a belőle származtatott intenzív mennyiségek heurisztikusak. Helyességüket az így definiált mennyiségek tulajdonságainak részletes vizsgálata, és a termodinamikával való összevetése támasztja majd alá. Először is megállapíthatjuk, hogy a statisztikus fizikai entrópia valóban rendelkezik azokkal az alaptulajdonságokkal, amiket el is várunk tőle:

- Izolált részrendszerekre additív, hiszen ekkor $\Omega_{1+2} = \Omega_1(E_1, \delta E_1) \cdot \Omega_2(E_2, \delta E_2)$, és így $\check{S}_{1+2} = \check{S}_1 + \check{S}_2$.

- Spontán folyamatokban növekszik, hiszen bármilyen kényszer megszűnése után a rendelkezésre álló állapotok száma növekszik,

$$\Omega(E, \delta E, \text{kényszer}) < \Omega(E, \delta E, \text{szabad}).$$

- Normál rendszerre extenzív, ahogy ez $\ln \Omega$ -nak $\ln \Omega_0$ -lal megegyező, az 1.3.1. fejezetben tárgyalt tulajdonságaiból következik.

Zavarónak tűnhet az entrópia δE -től való függése. A termodinamikai limeszben azonban az entrópia δE választásától független. Például a $\delta E = E$ illetve a $\delta E = E/N$ választásokkal élve (melyek során δE körülbelül 23 nagyságrendet változik!), az állapot-szám 1.8. ábrán demonstrált tulajdonságait figyelembe véve azt kapjuk, hogy

$$\omega(E)E/N \approx \Omega(E, \delta E = E/N) < \Omega_0(E) = \Omega(E, \delta E = E) < \omega(E)E,$$

melyekből azonnal következik, hogy

$$\ln \Omega_0(E) = \ln \Omega(E, \delta E = E) = \ln \Omega(E, \delta E = E/N) + \mathcal{O}(\ln N).$$

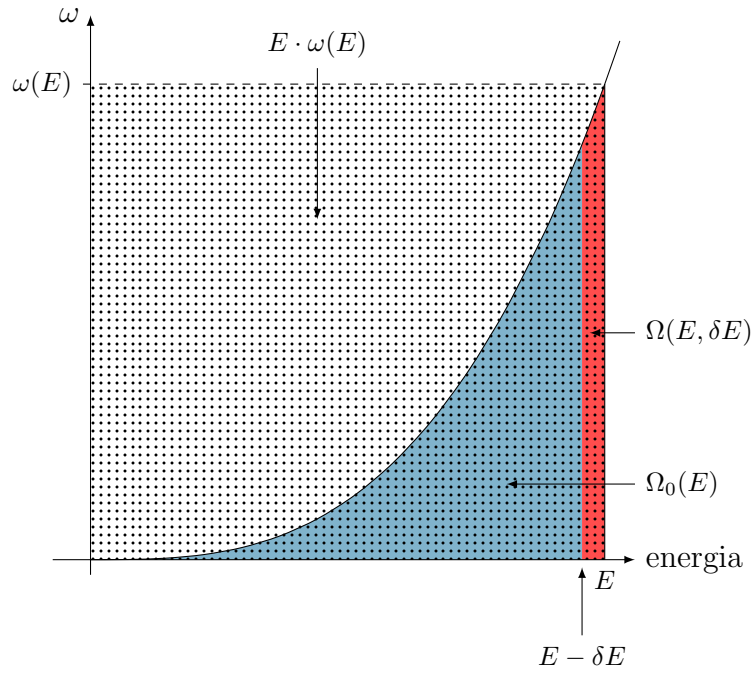
Miután normál rendszerre $\ln \Omega_0(E) \sim N \sim 10^{23}$, a korrekció pedig $\sim \ln(10^{23}) \approx 53$, a logaritmikus korrekció elhanyagolható. Így makroszkopikus normál rendszerekben – ugyanilyen logaritmikus pontosságon belül – a következő definíciók egyenértékűek a termodinamikai határesetben:

$$\check{S} = k_B \ln \Omega(E, \delta E) \approx k_B \ln \Omega_0(E) \approx k_B \ln(\omega(E)),$$

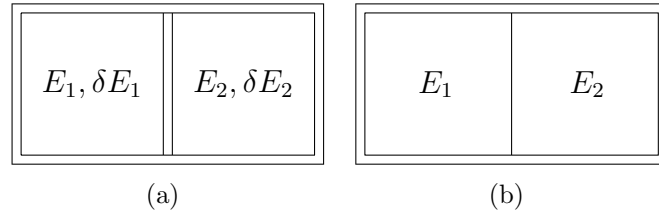
ahol az utolsó kifejezés energiaskálától való függése a termodinamikai limeszben érdektelenné válik.

Termikus egyensúly és hőmérséklet

Vegyünk most két független makrorendszert, melyek kezdetben E_1^k illetve E_2^k energiával rendelkeznek (δE_1 ill. δE_2 bizonytalansággal)! Vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha ezeket termikus kontaktusba hozzuk egymással (1.9. ábra)! Feltehetjük, hogy a teljes rendszer energiája $E = E_1 + E_2$, ugyanis *rövid hatótávolságú erők* esetén a két rendszer közötti E_{kh} kölcsönhatási energia az érintkezési felülettel arányos, így $E_{\text{kh}} \ll E$. A termikus kölcsönhatás révén végül beáll az egyensúly: a teljes rendszer *minden* E energiájú állapotot azonos valószínűséggel tölt be, az alrendszerek E_1 illetve E_2 energiája viszont véletlenszerű lesz. A végállapotban az 1-es illetve 2-es rendszer energiájának várható értéke \bar{E}_1 illetve \bar{E}_2 lesz. Ezek összege változatlanul $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, hiszen a termalizáció során a teljes rendszer összenergiája megmarad.



1.8. ábra. Az állapotszám és az állapotsűrűség viszonya



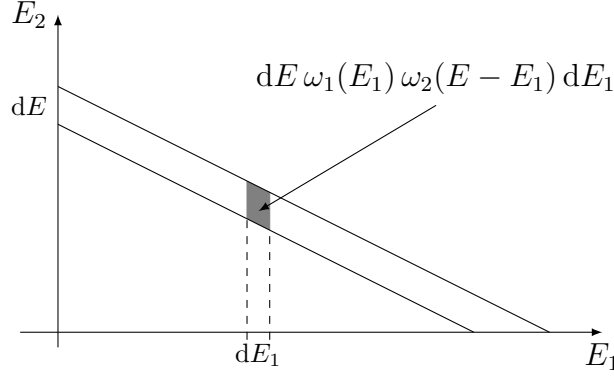
1.9. ábra. (a) izolált alrendszerek, (b) alrendszerek termikus kapcsolatban

Próbáljuk meg meghatározni a végállapotban E_1 illetve E_2 eloszlását! Számoljuk össze az $[E - dE, E]$ (infinitezimális) intervallumba eső lehetséges végállapotok számát:

$$\Omega(E, dE) = \omega(E) dE = \iint_{E-dE < E_1 + E_2 < E} \omega_1(E_1) \omega_2(E_2) dE_1 dE_2 \quad (1.24)$$

$$= dE \int \omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1) dE_1, \quad (1.25)$$

ahogy azt az 1.10. ábra szemlélteti.



1.10. ábra. Egy dE_1 intervallum járuléka $dE \omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1) dE_1$

Ebből azonnal következik, hogy

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

és így

$$f(E_1) \equiv \frac{\omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1)}{\omega(E)} \quad (1.26)$$

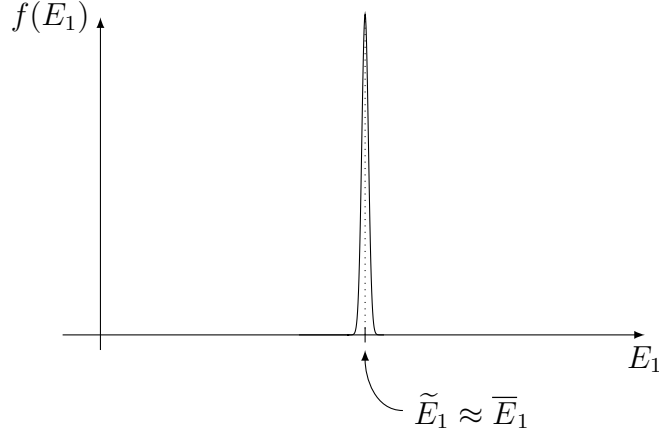
nem más, mint az állapotok számának E_1 szerinti eloszlása egy adott E teljes energia mellett.¹¹

Az (1.26) képletben jól látszik, hogy az eloszlás egy nagyon meredeken növekvő és egy nagyon meredeken csökkenő függvény szorzata, így maga az eloszlás egy rendkívül éles csúccsal rendelkezik (1.11. ábra). Az ilyen rendkívül éles eloszlások gyakoriak a statisztikus fizikában, és általános következményük, hogy ilyenkor az adott eloszlás \tilde{E}_1 maximumhelye és az energia \bar{E}_1 átlagértéke lényegében megegyezik: $\bar{E}_1 \approx \tilde{E}_1$.

A legvalószínűbb \tilde{E}_1 illetve $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$ értékekre

$$\begin{aligned} \omega_1(\tilde{E}_1) \omega_2(\tilde{E}_2) &= \max. \Leftrightarrow \ln \omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \omega_2(\tilde{E}_2) = \max. \\ &\Leftrightarrow \check{S}_1(\tilde{E}_1) + \check{S}_2(\tilde{E}_2) = \max. \\ \Rightarrow \frac{\partial \check{S}_1}{\partial E_1} \Big|_{\tilde{E}_1} + \frac{\partial \check{S}_2}{\partial E_1} \Big|_{\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1} &= \frac{\partial \check{S}_1}{\partial E_1} \Big|_{\tilde{E}_1} + \frac{\partial \check{S}_2}{\partial E_2} \Big|_{\tilde{E}_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \end{aligned} \quad (1.27)$$

¹¹Bár E -nek az $[E_1^k + E_2^k - \delta E_1 - \delta E_2, E_1^k + E_2^k]$ intervallumba eső eloszlása nem egyenletes, a levezetett eloszlás független ettől mindaddig, amíg δE_1 illetve δE_2 elegendően kicsik.



1.11. ábra. A makroszkopikus alrendszer energiája szerinti eloszlás igen éles csúcsot mutat.

Felhasználva tehát a statisztikus fizikai hőmérséklet (1.23) definícióját:

$$\frac{1}{\tilde{T}_1} = \left. \frac{\partial \check{S}_1}{\partial E_1} \right|_{\tilde{E}_1} = \left. \frac{\partial \check{S}_2}{\partial E_2} \right|_{\tilde{E}_2} = \frac{1}{\tilde{T}_2}. \quad (1.28)$$

Az entrópiából származtatott statisztikus fizikai hőmérséklet tehát kiegyenlítődik a legvalószínűbb állapotban. Megint csak, miután E_1 illetve E_2 végső eloszlása rendkívül keskeny, ezért (1.28) nagyon nagy ($\mathcal{O}(1/\min(N_1, N_2))$) pontossággal teljesül valószínűségi értelemben.

Az egyensúly stabilitásának feltétele, hogy az eloszlásnak maximuma legyen a stacionárius pontban,

$$\left. \frac{\partial^2 \ln \omega_1}{\partial E_1^2} \right|_{\tilde{E}_1} + \left. \frac{\partial^2 \ln \omega_2}{\partial E_2^2} \right|_{\tilde{E}_2} < 0, \quad (1.29)$$

ami a

$$k_B \frac{\partial^2 \ln \omega}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial \check{S}}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{\tilde{T}} = -\frac{1}{\tilde{T}^2} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial E}$$

összefüggés miatt a

$$\frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial E_1} + \frac{\partial \tilde{T}_2}{\partial E_2} > 0$$

feltételt vonja maga után. Normál rendszerben $\ln \omega = \mathcal{O}(N)$ és $E = \mathcal{O}(N)$, így

$$\frac{\partial^2 \ln \omega}{\partial E^2} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right).$$

Az egyik alrendszer méretével végtelenhez tartva, az (1.29) egyenlőtlenséget lényegében a másik alrendszernek kell biztosítania, tehát így az egyensúly feltétele

$$\frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial E_1} > 0, \quad (N_2 \rightarrow \infty).$$

Tehát egy normál alrendszer hőmérséklete az energiája monoton növekvő függvénye. Ebből persze rögtön az is következik, hogy a mikrokanonikus rendszer hőkapacitása is pozitív kell legyen,

$$C_V \equiv \frac{\partial E}{\partial \tilde{T}} > 0.$$

Most megmutatjuk, hogy a végállapotban az entrópia additív lesz. Amennyiben ugyanis stabil a végállapot, körülötte sorba fejthetjük az eloszlásfüggvény logaritmusát, és azt Gauss-eloszlással közelíthetjük,

$$\begin{aligned} \ln f(E_1) &\approx \ln \frac{\omega_1(\tilde{E}_1) \omega_2(\tilde{E}_2)}{\omega(E)} + \frac{1}{2} (E_1 - \tilde{E}_1)^2 \underbrace{\left[\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 \check{S}_1}{\partial E_1^2} \Big|_{\tilde{E}_1} + \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 \check{S}_2}{\partial E_2^2} \Big|_{\tilde{E}_2} \right]}_{-\frac{1}{\Delta^2} < 0} \\ f(E_1) &\approx \frac{\omega_1(\tilde{E}_1) \omega_2(\tilde{E}_2)}{\omega(E)} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(E_1 - \tilde{E}_1)^2}{\Delta^2} \right]. \end{aligned}$$

Ebből azonnal következik, hogy E_1 energiaeioszlása nagyon éles. Feltéve ugyanis az egyszerűség kedvéért, hogy $N_2 \rightarrow \infty$, az eloszlás Gauss-közelítésének szélessége

$$\Delta^2 = - \left(\frac{\partial^2 \check{S}_1}{\partial E_1^2} \right)^{-1} \sim N_1,$$

amiből az egyensúlyi energia relatív szórása

$$\frac{\Delta}{\tilde{E}_1} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}}.$$

Ez N_1 makroszkopikus volta miatt egy rendkívül kicsi érték.

Elvégezve a Gauss-közelítéssel (1.25)-öt és dE -t $\delta E = \delta E_1 + \delta E_2$ -vel helyettesítve a végállapotban elérhető állapotok számát a következőképpen tudjuk becsülni:

$$\Omega(E, \delta E) \approx \delta E \Delta \sqrt{2\pi} \omega_1(\tilde{E}_1) \omega_2(\tilde{E}_2),$$

így az egyensúlyi állapotban a rendszer entrópiája

$$\check{S} = \check{S}_1(\tilde{E}_1) + \check{S}_2(\tilde{E}_2) + \mathcal{O}(\ln(N_1), \ln(N_2)),$$

tehát termodinamikai limeszben egyensúlyi állapotban az entrópia additív.

A végállapot kielégíti az *entrópiánövekedés elvét* is: miközben a rendszer egy $E_1 = E_1^k$ kezdeti energiájú (δE_1 energiabizonytalanságú) állapotból az $E_1 \rightarrow \bar{E}_1 \approx \tilde{E}_1$ egyensúlyi állapotba fejlődik, az általa elérhető állapotok száma a kezdeti

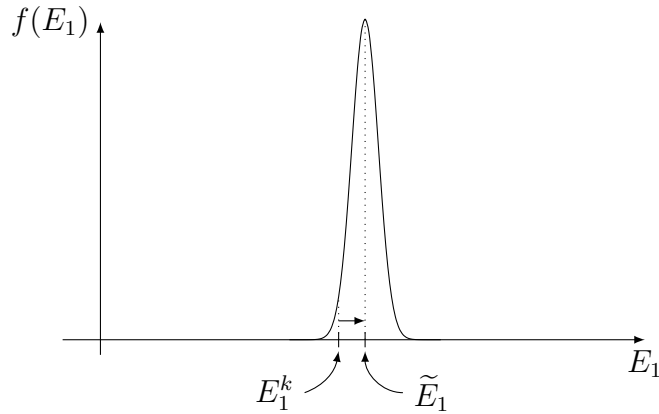
$$\Omega^k(E, \delta E) \approx \delta E_2 \delta E_1 \omega_1(E_1^k) \omega_2(E - E_1^k)$$

értékről

$$\Omega(E, \delta E) \approx \delta E \Delta \sqrt{2\pi} \omega_1(\tilde{E}_1) \omega_2(\tilde{E}_2)$$

értékre változik. Mivel az $\omega_1(E_1) \cdot \omega_2(E - E_1) = f(E_1) \cdot \omega(E)$ függvény nagyon éles csúcsot mutat \tilde{E}_1 körül, ezért kezdetben kevesebb állapot áll a rendszer rendelkezésére (1.12. ábra) – kivéve, ha $E_1^k = \tilde{E}_1$, de ekkor már kezdetben is egyensúlyban volt a rendszer. Emiatt

$$\check{S}^k \leq \check{S}^v = \check{S}_1(\tilde{E}_1) + \check{S}_2(\tilde{E}_2).$$



1.12. ábra. Az éles eloszlás miatt a kezdeti E_1^k energián sokkal kevesebb állapota van a rendszernek, mint az egyensúlyi $\bar{E}_1 \approx \tilde{E}_1$ energia mellett.

A fentiek alapján tehát a következőképpen összegezhetjük a statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságait normál rendszerekben:

1. $\frac{1}{\tilde{T}} = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \omega}{\partial E}$.
2. $\tilde{T} > 0$, mivel normál rendszerben $\partial \omega / \partial E > 0$.
3. $\tilde{S} = N k_B \varphi(E/N, V/N)$ *extenzív* (homogén elsőrendű függvénye E -nek, N -nek, V -nek), így $\frac{1}{\tilde{T}} = N k_B \partial_E \varphi(E/N, V/N)$ *intenzív* (homogén nulladrendű függvény).
4. Egyensúlyban $\tilde{T}_1 = \tilde{T}_2$ a legvalószínűbb állapotban.
5. A végállapot stabilitásának feltétele: $\partial_E^2 \tilde{S} < 0 \Leftrightarrow \partial_E \tilde{T} > 0$, azaz a hőmérséklet az energia monoton növekvő függvénye, és a $C_V = \partial E / \partial \tilde{T}$ hőkapacitás pozitív.
6. Ha kezdetben $E_1^k < \tilde{E}_1$ és $E_2^k > \tilde{E}_2$, akkor az energia szerinti monotonitás miatt
$$\tilde{T}_1(E_1^k) < \tilde{T}_1(\tilde{E}_1) = \tilde{T}_2(\tilde{E}_2) < \tilde{T}_2(E_2^k).$$
7. Normál rendszerben $\Omega_0 \sim E^{\alpha N} \Rightarrow \tilde{S} \sim k_B \alpha N \ln E$, így $\frac{1}{\tilde{T}} \sim \frac{N}{E}$, tehát a hőmérséklet arányos az egy részecskére jutó energiával.

Nem normál rendszerek

Léteznek nem normál rendszerek, például kétállapotú rendszerek, spinrendszerek, lézer stb. Ezekben az állapotszám nem nő minden határon túl meredeken az energiával, hanem egy pont után telítésbe megy. Az entrópia és belőle a hőmérséklet formálisan definiálható ilyen rendszerekben, azonban a megszokott tulajdonságok közül számos sérülhet. Ennek egy érdekes példája a *negatív hőmérséklet*, melyet egyszerűen szemléltethetünk független kétállapotú atomok sokaságán.

Tekintsünk N darab rögzített atomot, melyeknek csak egy ε energiájú gerjesztett állapota van a zérus energiájú alapállapot felett! (Gondolhatunk ugyanígy H mágneses térbe helyezett μ mágneses momentumokra, ekkor $\varepsilon \leftrightarrow 2\mu H$.) Az atomok állapotainak egy adott konfigurációjában a rendszer energiája $E = \varepsilon N_+$, ahol N_+ a gerjesztett atomok számát jelöli az adott konfigurációban ($N_- + N_+ = N$). Az E energiájú mikroállapotok száma egyszerűen

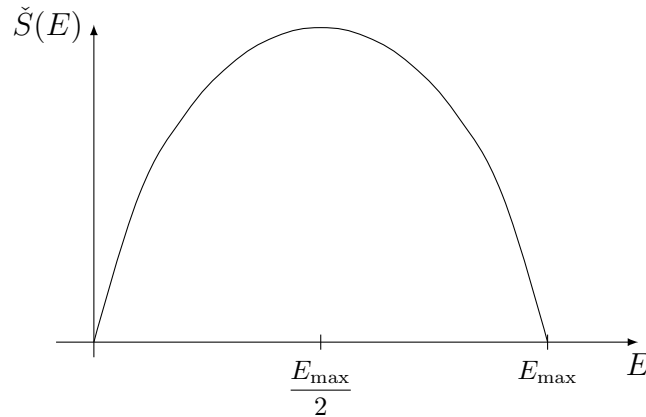
$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{N!}{N_+! N_-!}, \\ \ln \Omega(E) &\approx N \ln N - N_- \ln N_- - N_+ \ln N_+ \\ &= -N \left(\frac{N_+}{N} \ln \frac{N_+}{N} + \frac{N_-}{N} \ln \frac{N_-}{N} \right) \\ &= -N \left[\frac{E}{E_{\max}} \ln \frac{E}{E_{\max}} + \left(1 - \frac{E}{E_{\max}} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{E_{\max}} \right) \right], \end{aligned}$$

így a hőmérséklet

$$\frac{1}{\check{T}} = \frac{\partial \check{S}}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = -k_B \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{N_+}{N_-},$$

$$\check{T}(E) = -\frac{\varepsilon}{k_B} \frac{1}{\ln \frac{E}{E_{\max} - E}}.$$

Eszerint a hőmérséklet csak $N_- > N_+$, azaz $E < E_{\max}/2$ esetén lesz pozitív. Ha tehát több atom van gerjesztett állapotban, mint alapállapotban, a hőmérséklet negatív (1.14. ábra). Az ilyen konfigurációt *inverz populációnak* nevezzük. A negatív hőmérséklet jelenléte azzal áll összefüggésben, hogy az inverz populáció nem egyensúlyi állapot: egyfelől instabil, másfelől melegítéssel nem is érhető el, a rendszert melegítve ugyanis határesetben az $N_- = N_+$ teljesen rendezetlen, maximális entrópiájú állapothoz jutunk közelebb és közelebb (vö. 1.13. ábra). Ilyen negatív hőmérsékletű metastabil állapotot hoznak létre például lézerek esetében, ahol úgynevezett optikai pumpálással érik el a populációinverziót. A metastabil állapot összeomlik a fotonok által indukált emisszió hatására, amikor is a lézer koherens fényimpulzust bocsát ki.

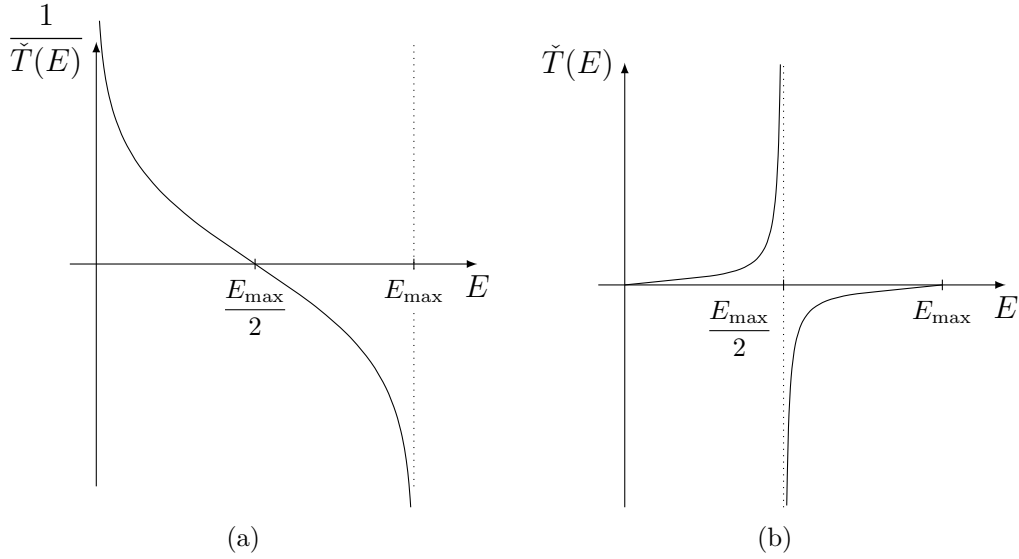


1.13. ábra. A kétállapotú rendszer entrópiája.

2012-ben sikerült először ultrahideg atomok együttesében elérni, hogy mozgási szabadsági fokaik szempontjából „negatív hőmérsékletűek” legyenek (S. Braun et al., Science **339**, 52 (2013)).

Részrendszerek egyensúlya, konjugált intenzív mennyiségek

A termikus kapcsolatban álló részrendszerekre kapott eredmények általánosíthatóak másféle kapcsolatokra is. Tegyük fel, hogy egy zárt rendszer két makroszkopikus alrendszerét elválasztó fal az E energia mellett egy X extenzív fizikai mennyiség változását is lehetővé



1.14. ábra. A kétállapotú rendszer (a) inverz hőmérséklete és (b) hőmérséklete.

teszi! A zárt rendszer $E = E_1 + E_2$ energiája δE erejéig meghatározott,¹² $X = X_1 + X_2$ pontossága δX , ahol E_1 (E_2) illetve X_1 (X_2) az 1-es (2-es) indexű alrendszer energiája illetve X mennyisége.

A teljes rendszer számára elérhető állapotok száma

$$\begin{aligned}\Omega(E, \delta E, X, \delta X) &= \delta E \delta X \omega(E, X) \\ &= \delta E \delta X \iint \omega_1(E_1, X_1) \omega_2(E - E_1, X - X_1) dE_1 dX_1,\end{aligned}$$

amiből a korábbiakhoz hasonlóan adódik az eloszlás,

$$f(E_1, X_1) = \frac{\omega_1(E_1, X_1) \omega_2(E - E_1, X - X_1)}{\omega(E, X)},$$

ami E_1 és X_1 függvényében is nagyon éles. Így az egyensúlyi értékek ismét közelítőleg megegyeznek a legvalószínűbbekkel, $\bar{E}_1 \approx \tilde{E}_1$, $\bar{X}_1 \approx \tilde{X}_1$. Ez utóbbiakat pedig könnyen

¹²A továbbiakban mindig feltesszük, hogy az $E = E_1 + E_2$ összefüggés igaz, vagyis a két alrendszer közötti kölcsönhatási energia elhanyagolható; ennek oka általában az erők rövid hatótávolsága.

meghatározhatjuk az eloszlásból,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln f}{\partial E_1} \Big|_{\tilde{E}_1, \tilde{X}_1} &= \frac{\partial \ln f}{\partial X_1} \Big|_{\tilde{E}_1, \tilde{X}_1} = 0 \\ &\Downarrow \\ \frac{\partial \ln \omega_1}{\partial E_1} \Big|_{\tilde{E}_1, \tilde{X}_1} &= \frac{\partial \ln \omega_2}{\partial E_2} \Big|_{\tilde{E}_2, \tilde{X}_2} \\ \frac{\partial \ln \omega_1}{\partial X_1} \Big|_{\tilde{E}_1, \tilde{X}_1} &= \frac{\partial \ln \omega_2}{\partial X_2} \Big|_{\tilde{E}_2, \tilde{X}_2},\end{aligned}$$

ahol $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$ és $\tilde{X}_2 = X - \tilde{X}_1$. Eszerint az egyensúly feltétele

$$\begin{aligned}\frac{\partial \check{S}_1}{\partial E_1} \Big|_{\tilde{E}_1, \tilde{X}_1} &= \frac{\partial \check{S}_2}{\partial E_2} \Big|_{\tilde{E}_2, \tilde{X}_2} \\ \frac{\partial \check{S}_1}{\partial X_1} \Big|_{\tilde{E}_1, \tilde{X}_1} &= \frac{\partial \check{S}_2}{\partial X_2} \Big|_{\tilde{E}_2, \tilde{X}_2}.\end{aligned}$$

Az első egyenlet speciális esetét kaptuk meg korábban, a második egyenlet újdonság. Arra utal, hogy minden kölcsönhatáshoz rendelhető egy intenzív paraméter, az X *extenzív változóhoz tartozó, hozzá konjugált intenzív mennyiség*, amelynek egyenlősége a kölcsönható alrendszerekben az egyensúly feltétele. A fentiek értelmében az X általános extenzív mennyiséghez konjugált intenzív mennyiség $\frac{\partial \check{S}}{\partial X}$.

Ezen az úton a már bevezetett konjugált mennyiség, a hőmérséklet mellett a \check{p} *statisztikus fizikai nyomást* és a $\check{\mu}$ *statisztikus fizikai kémiai potenciált* is be lehet vezetnünk. Az előbbi a térfogathoz ($X=V$), az utóbbi a részecskeszámhoz ($X=N$) konjugált intenzív mennyiséggel kapcsolatos:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \check{S}}{\partial V} &= \frac{\check{p}}{\check{T}}, \\ \frac{\partial \check{S}}{\partial N} &= -\frac{\check{\mu}}{\check{T}}.\end{aligned}$$

Ismét elvégezhető az egyensúly stabilitásvizsgálata $f(E_1, X_1)$ maximuma alapján, ami további, az X mennyiséghez kapcsolódó stabilitási kritériumot szolgáltat, pl. $X=V$ esetén az izoterm kompresszibilitás nemnegativitását követeli meg. Az 1.2. táblázat összegzi az alrendszerek különféle változóira vonatkozó eredményeket.

X (extenzív)	$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial X}$ (intenzív)	TD derivált	egyensúly
E (hőcsere)	$\check{\beta} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B \check{T}}$	$\frac{1}{\check{T}} = \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial E} \right)_{V,N}$	$\check{T}_1 = \check{T}_2$
E (hőcsere)	$\check{\beta} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B \check{T}}$	$\frac{1}{\check{T}} = \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial E} \right)_{V,N}$	$\check{T}_1 = \check{T}_2$
V (mechanikai kh.)	$\check{\gamma} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{\check{p}}{k_B \check{T}}$	$\frac{\check{p}}{\check{T}} = \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial V} \right)_{E,N}$	$\check{p}_1 = \check{p}_2$
E (hőcsere)	$\check{\beta} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B \check{T}}$	$\frac{1}{\check{T}} = \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial E} \right)_{V,N}$	$\check{T}_1 = \check{T}_2$
N (anyagi kh.)	$\alpha = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = -\frac{\check{\mu}}{k_B \check{T}}$	$-\frac{\check{\mu}}{\check{T}} = \left(\frac{\partial \check{S}}{\partial N} \right)_{E,V}$	$\check{\mu}_1 = \check{\mu}_2$

1.2. táblázat. Konjugált intenzív mennyiségek és a termodinamikai egyensúly feltételei

1.4. Adiabatikus, kvázisztatikus folyamatok, kapcsolat a termodinamikával

1.4.1. Adiabatikus, kvázisztatikus folyamatok

Az előző alfejezetben definiáltuk egy zárt, mikrokanonikus rendszerre a statisztikus fizikai entrópiát, és ebből definiáltuk a statisztikus fizikai hőmérsékletet, nyomást, és kémiai potenciált. Megmutattuk, hogy az utóbbiak egymással gyenge kölcsönhatásban lévő rendszerek esetében valószínűségi értelemben valóban kiegyenlítődnek, és alapvető tulajdonságaik megegyeznek a termodinamikában megszokottakkal. Nem mutattuk azonban még meg, hogy a statisztikus fizikai állapotváltozók ténylegesen megegyeznek termodinamikai megfelelőikkel.

Ezt könnyű megmutatni klasszikus ideális gáz esetében. Például, mivel ekkor $\Omega_0 \propto E^{\frac{3N}{2}}$,

$$\left(\frac{\partial \check{S}}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{\check{T}} = k_B \frac{3N}{2} \frac{1}{E} = \frac{1}{T},$$

ahol az utolsó lépésben felhasználtuk az ideális gáz energiájára vonatkozó $E = (3/2)Nk_B T$

termodinamikai összefüggést. Hasonlóan, mivel ilyenkor $\Omega_0 \propto V^N$,

$$\frac{\partial \check{S}}{\partial V} = \frac{\check{p}}{\check{T}} = k_B \frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial V} = \frac{k_B N}{V} = \frac{p}{T}, \quad (1.30)$$

tehát $\check{p} = p$. Ez alapján érvelhetünk, hogy a termodinamikai illetve statisztikus fizikai intenzív változók minden rendszerben megegyeznek. Egy gondolat kísérletben ugyanis kölcsönhatásba hozhatunk egy ideális gázt tetszőleges „ R ” rendszerrel. Termikus kölcsönhatás esetében például mind a statisztikus fizikai, mind pedig a termodinamikai hőmérsékletek kiegyenlítődnek, így tehát egyensúlyban $\check{T}_{\text{id}} = \check{T}_R$, és egyszersmind $T_{\text{id}} = T_R$. Miután az ideális gázra a \check{T}_{id} statisztikus fizikai hőmérséklet és a T_{id} termodinamikai hőmérséklet megegyezik, így $\check{T}_R = T_R$ -nek is teljesülnie kell. Ehhez hasonlóan érvelhetünk a többi intenzív paraméter esetében is. Az érvelés gyenge pontja azonban, hogy egy természetben nem létező rendszerre támaszkodik, és így nem tekinthető szigorú értelemben bizonyításnak.

Általánosabb utat követve is megmutatjuk, hogy a statisztikus fizikai mennyiségek (\check{S} , \check{T} , \check{p} , $\check{\mu}$) megfelelnek a termodinamikai állapotváltozóknak (S , T , p , μ). Ehhez az *adiabatikus*,¹³ kvázisztatikus folyamatokat fogjuk felhasználni, illetve az első főtételt, mely mind a statisztikus fizikai, mind pedig a termodinamikai változókra teljesül.

Először is megmutatjuk, hogy mind a termodinamikai, mind pedig a statisztikus fizikai entrópia termikusan szigetelt rendszerben megmarad elegendően lassú, kvázisztatikus folyamatok során. Ehhez tekintsünk egy ilyen rendszert, amelynek valamilyen $\lambda = \lambda(t)$ paraméterét (például térfogatát) lassan változtatjuk az időben! (A „lassú” relatív fogalom, például dugattyú mozgásánál a gáz hangsebessége a releváns skála.) Kvantummechanikai képben gondolkodva, a rendszer nívói ekkor eltolódnak és a rendszer energiája ezért megváltozik. Ugyanakkor az ilyen elegendően lassú, adiabatikus folyamat nem indukál átmeneteket,¹⁴ és ezért az elérhető állapotok Ω száma, és az ebből definiált \check{S} entrópia sem változik.

Termodinamikában is ismert, hogy az ilyen folyamatokban az S entrópia megmarad. Emellett érvelhetünk például a következő módon. Az entrópia változási sebessége nyilván el kell tűnjön, ha $\dot{\lambda} = 0$. Vezető rendben viszont

$$\frac{dS}{dt} = A\dot{\lambda}^2 + \dots,$$

¹³A folyamatok elnevezésével kapcsolatban az irodalom nem egységes. Az „adiabatikus” szó jelentése „hőátadás nélküli”. Adiabatikus folyamat tehát lehet kvázisztatikus, egyensúlyi állapotokon keresztül vezető – ilyenkor az entrópia állandó és a folyamat reverzibilis. A folyamat azonban lehet gyors is, és járhat entrópiatermeléssel. A mechanikában egyszerűen adiabatikusnak nevezzük a lassan változó paraméterrel kontrollált folyamatokat és adiabatikus állandónak az ilyen folyamat során nem változó mennyiséget nevezzük (ld. Landau–Lifsic: *Mechanika*, 47–49. fejezetek).

¹⁴Általános tapasztalat, hogy az átmeneti ráta a perturbáció ω frekvenciájánál gyorsabban tart 0-hoz, jellemzően véges hőmérsékleten $\sim \omega^2$ -tel arányosan.

ahol A egy a rendszer pillanatnyi állapotától függő együttható. A sorfejtésben a $\dot{\lambda}$ -tal arányos tag is eltűnik, hiszen az entrópiának $\dot{\lambda}$ előjelétől függetlenül nőnie kell. Így az entrópia megváltozása a folyamat során:

$$dS = A \dot{\lambda} d\lambda,$$

tehát $\dot{\lambda}$ -ot megfelelően kicsire választva az entrópia λ -val való változása is tetszőlegesen kicsivé tehető.

1.4.2. Kapcsolat a termodinamikával

A termodinamika főtételeire támaszkodva most már össze tudjuk kötni a termodinamikai és statisztikus fizikai változókat. A termodinamikából tudjuk, hogy az energia megváltozása két, egymáshoz infinitezimálisan közel lévő egyensúlyi állapot között, azonos részecskeszám mellett

$$dE = T dS - p dV.$$

Miután viszont a térfogatot kvázisztatikusan megváltoztatva $dS = 0$, így ilyen folyamatokra

$$dE|_{\text{kvázisztat}} = -p dV, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S.$$

Másfelől az (1.23) egyenletből azonnal következik, hogy

$$d\bar{E} = T d\check{S} - \check{p} dV. \quad (1.31)$$

Miután kvázisztatikus folyamatokra $d\check{S} = 0$ is teljesül, így ilyen folyamatokra

$$d\bar{E}|_{\text{kvázisztat}} = -\check{p} dV, \quad \check{p} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{\check{S}} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_S.$$

Azonosítva a termodinamikai belső energiát \bar{E} -vel, látjuk, hogy $p \equiv \check{p}$. Ezt felhasználva

$$d\bar{E} = T dS - p dV = \check{T} d\check{S} - p dV,$$

amiből azonnal kapjuk, hogy

$$\delta Q = T dS = \check{T} d\check{S}.$$

Ebből azonnal következik, hogy $\check{T} \propto T$, $\check{S} \propto S$, hiszen T és \check{T} is integráló osztó. Az egyenlőséget a skála megválasztásával biztosítjuk, amikor a Boltzmann-összefüggésben ($\check{S} = k_B \ln \Omega(E, \delta E)$) az arányossági tényezőt a Boltzmann-állandónak választjuk.

A kémiai potenciálok azonossága most már triviálisan belátható, hiszen részecskeszám-változás esetén az I. főtétele kétféle alakjából

$$\begin{aligned}dE &= T dS - p dV + \mu dN, \\d\bar{E} &= \check{T} d\check{S} - \check{p} dV + \check{\mu} dN,\end{aligned}$$

a korábban belátott $\check{T} d\check{S} = T dS$, illetve $\check{p} = p$ azonosságokból $\check{\mu} = \mu$ is következik. A továbbiakban ezért nem különböztetjük meg a jelölésben a statisztikus fizikai mennyiségeket.

1.4.3. Fundamentális egyenlet, termodinamikai összefüggések

Vizsgáljuk most meg, hogy hogyan jelennek meg a statisztikus fizikában a szokásos termodinamikai összefüggések!

Az entrópia az energia, a térfogat és a részecskeszám függvénye. Normál rendszerben extenzív mennyiség, tehát változói homogén elsőrendű függvénye,

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N). \quad (1.32)$$

Ez megkötést jelent a függvény alakjára, ugyanis az (1.32) egyenletet λ szerint deriválva

$$\frac{\partial S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda E} \right)_{\lambda V, \lambda N} E + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda V} \right)_{\lambda E, \lambda N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda N} \right)_{\lambda E, \lambda V} N = S(E, V, N),$$

$\lambda = 1$ választással pedig

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T} E + \frac{p}{T} V - \frac{\mu}{T} N,$$

vagy más, a termodinamikából talán jobban ismert alakban:

$$E = TS - pV + \mu N.$$

Ez a *fundamentális egyenlet*. Az ebből származtatott termodinamikai összefüggések tehát érvényesek a statisztikus fizikában is.

Összevetve például az entrópia teljes differenciáljából származó

$$dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (1.33)$$

összefüggést a fundamentális egyenlet differenciáljával,

$$dE = T dS - p dV + \mu dN + S dT - V dp + N d\mu,$$

leolvasható a *Gibbs–Duhem-reláció*,

$$S dT - V dp + N d\mu = 0. \quad (1.34)$$

A relációt például $d\mu = 0$ feltétellel felírva adódik

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{S}{V}.$$

Ehhez hasonló összefüggéseket kaphatunk a Gibbs–Duhem-relációból p -t vagy pedig T -t tartva állandónak.

Az (1.33) összefüggésből kétféle sorrendben felírva az energia vegyes másodrendű deriváltját az entrópia és a térfogat szerint (állandó részecskeszám mellett), adódik az egyik *Maxwell-reláció*,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \left(= \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right).$$

1.4.4. Főtételek

A termodinamika I. főtétele az energia megmaradását mondja ki (állandó részecskeszám mellett),

$$dE = \delta Q + \delta W,$$

ahol δQ a környezettől felvett hő, δW pedig a környezet által végzett munkát jelöli. A δ szimbólum arra utal, hogy ezek a mennyiségek nem állnak elő valamilyen függvény teljes differenciáljaként, így integráljuk függ az adott folyamat lefolyásától. Egymáshoz közeli egyensúlyi állapotokra láttuk, hogy a statisztikus fizikában is érvényes a

$$dE = TdS - pdV$$

termodinamikai összefüggés. Ha a folyamat egyensúlyi állapotokon keresztül, kvázisztatikusan valósul meg, akkor az első tagot azonosíthatjuk a rendszernek átadott hővel, a másodikat pedig a rendszeren végzett munkával: $\delta Q = TdS$ és $\delta W = -pdV$. Ez általános esetben nem lehetséges. Például a Gay-Lussac-kísérletben egy termikusan izolált gázt pillanatszerűen tágulni hagyunk egy korábban üres tartályba (vákuumba). A folyamat során $\delta Q = 0$, és a gáz munkát se végez tágulás közben, így $dE = 0$. Mivel azonban a gáz térfogatának hirtelen növekedésekor a térfogattal az elérhető állapotok száma növekszik, ezért az entrópia is növekszik a folyamat során.

A termodinamika II. főtétele az entrópiánövekedés elvét fogalmazza meg. Láttuk, hogy statisztikus fizikában ez egyszerűen az entrópia definíciójából következik: spontán folyamatban az entrópia nő, hiszen egy kényszer megszűnése után az elérhető állapotok száma is növekszik.

Az I. illetve a II. főtétel különböző jellegű törvényeket fogalmaznak meg. Az I. főtétel determinisztikus abban az értelemben, hogy az energiamegmaradás minden körülmények között érvényes törvényét fejezi ki. A II. főtétel viszont valószínűségi kijelentés: a folyamatok *várhatóan* olyan irányban játszódnak le, hogy az állapot valószínűsége növekedjék. Vagyis – elvben – van annak is lehetősége, hogy zárt rendszerben, spontán folyamatban az entrópia csökkenjen. Makroszkopikus rendszerekre a makroszkopikus entrópiacsökkenés valószínűsége azonban elképesztően kicsi, és minden szempontból nullának tekinthető. Ahhoz, hogy egy makroszkopikus mennyiségű gáz spontán folyamatban visszahúzódjon egy makroszkopikus térfogatról, a világegyetem életkoránál hosszabb ideig kellene várni. Hasonlóan, soha nem figyelhető meg egymással egyensúlyban levő, hőkapcsolatban álló makroszkopikus tartályok között makroszkopikus hőmérsékletkülönbség spontán kialakulása, noha az első főtétel ezt megengedné. Ugyanakkor megfigyelhetők a makroszkopikus érték körül kis méretű fluktuációk, azaz az egyensúlyi értékektől való spontán eltérések.

Az első és második főtételben csak entrópiakülönbségek lépnek fel. Az entrópia értékét a III. főtétel rögzíti, értelmében a homogén anyagok egyensúlyi entrópiája zérus hőmérséklethez tartva nullához tart,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ N/V = \text{const.}}} \frac{S(T, V, N)}{N} = 0.$$

Egybevetve ezt a formulát a Boltzmann-összefüggéssel, a III. főtétel átfogalmazható úgy a statisztikus fizika nyelvén, hogy makrorendszerek alapállapota nem makroszkopikusan degenerált. Ez a legtöbb rendszerre valóban érvényes, néhány esetben azonban – így például üvegszerű fázisok esetében – lehet egy rendszernek maradékentrópiája, és sérülhet a III. főtétel fenti alakja. Ilyen esetekre szól a III. főtétel kicsit általánosabb megfogalmazása, mely egyszerűen a maradékentrópia végeességét mondja ki:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = S(0). \quad (\text{const.})$$

Ez az állítás nem semmitmondó, következik belőle például a hőkapacitás definícióját felhasználva, hogy

$$S(T, V) = S(0) + \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'$$

véges, vagyis a hőkapacitás elegendően gyorsan 0-hoz tart,

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0. \quad (1.35)$$

Ez az elv a statisztikus fizika nyelvén azt jelenti, hogy az állapotsűrűség (az elérhető gerjesztett állapotok száma) elegendően kis hőmérsékleten 0-hoz tart minden egyes alapállapot közelében.

Az (1.35) tulajdonságot gyakran úgy is meg szokták fogalmazni, hogy az abszolút nulla hőmérséklet „véges számú lépésben nem érhető el”. Ennek szemléltetéséhez tekintsük például az *adiabatikus lemágnesezés* módszerét! Ezzel a módszerrel mágneses rendszerek illetve azok környezete hűthető le. A hűtés során külső H mágneses térbe helyezik a mintát, és ezzel manipulálják a mágneses entrópiát. Mivel a parciális deriváltakra vonatkozó azonosság szerint

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S = -1,$$

ezt átrendezve

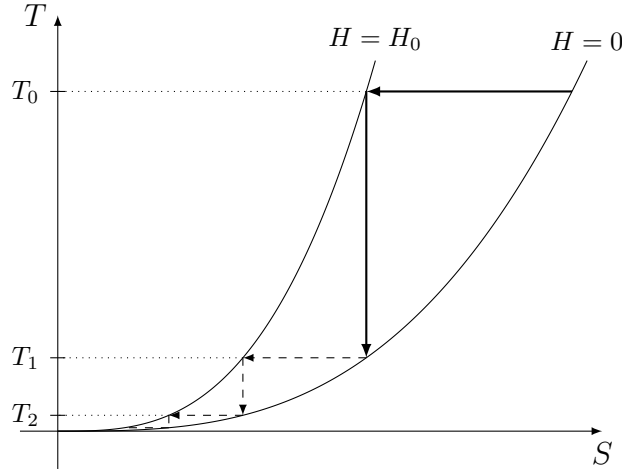
$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T.$$

A jobb oldal első tényezője a fajhő inverzével arányos, és egy stabilitáskritérium miatt pozitív, ezért $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$ és $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$ ellentétes előjelűek (lásd az 1.15. ábrát). Mágneses térben azonos hőmérsékleten kevesebb állapot érhető el, és ezért kisebb az entrópia, mint tér nélkül ($\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T < 0$). Ha adiabatikusan külső térbe helyezzük a mágneses anyagot, akkor az felmelegszik, ha viszont adiabatikusan lemágnesezzük, akkor lehűl. A hűtési eljárás során a mágneset egy T_0 hőmérsékletű hőtartályba (pl. folyékony héliumba) helyezzük, majd izotermikusan hűtve bekapcsoljuk a mágneses teret. Ha adiabatikusan, hőátadás nélkül kapcsolnánk be a teret, akkor a mágnes felmelegedne, így azonban a fölösleges hő átadja az őt körülvevő héliumtartálynak, és újra T_0 hőmérsékletre hűl. A mágneset ezután eltávolítjuk a hélium közegből, és a mágneses teret adiabatikusan kikapcsoljuk. A mágnes ekkor T_1 hőmérsékletre hűl, és valamilyen közeggel (például egy másik tartályban lévő héliummal) kapcsolatba hozva képes azt – a fenti eljárás ismétlésével – fokozatosan T_1 hőmérsékletre hűteni. Következő lépésben az így lehűtött folyadékot használhatjuk hőtartályként, és segítségével elérhetünk egy még alacsonyabb T_2 hőmérsékletet, így lehetővé téve az 1.15. ábrán nyilakkal jelölt hűtési láncolatot. A $T = 0$ hőmérséklet ilyen módon tetszőlegesen megközelíthető, de a III. főtétele értelmében ehhez végtelen sok hűtési lépésre van szükség.

1.5. Kanonikus sokaság, szabadenergia, ekvipartíció

1.5.1. Kanonikus sokaság

A mikrokanonikus sokaság esetében a zárt rendszer E energiája állandó. A legtöbb termodinamikai rendszer azonban nem zárt, és bár esetleg térfogata és részecskeszáma megmarad, energiája mégsem állandó. Az ilyen, a környezetével termikus kölcsönhatásban lévő rendszernek csak az átlagenergiáját tudjuk kontrollálni a hőmérsékletén keresztül. Az ilyen rendszereket írja le a *kanonikus sokaság*.



1.15. ábra. Hűtés adiabatikus lemágnesezéssel. Az ábrán vastaggal jelölt lépést a gyakorlatban nagyon sokszor meg kell ismételni ahhoz, hogy a hűtési eljárással létrehozzunk egy T_1 hőmérsékletű hőtartályt, ami a következő (szaggatott vonalakkal jelölt) hűtési lépés kiindulópontja lehet. A III. főtétele értelmében a folyamatot burkoló két T - S görbe összesimul $T = 0$ -n, így még ezzel a módszerrel sem érhető el véges lépésben az abszolút zérus hőmérséklet.

Tekintsünk egy R zárt rendszert, amelynek alrendszere az általunk vizsgált A rendszer, és az utóbbi termikus kölcsönhatásban áll a $K = R \setminus A$ környezettel (ld. 1.1. ábra). Feltételezzük, hogy R illetve K sokkal nagyobb, mint A . A teljes rendszer zárt, így annak E energiája állandó. Elhanyagolva a két rendszer közötti kölcsönhatás E_{kh} energiáját

$$E = E_K + E_A.$$

Ez az elhanyagolás megengedhető például, ha a részecskék között rövid hatótávolságú erők hatnak, és A makroszkopikus. Ilyenkor E_{kh} a felülettel, míg E_A a térfogattal arányos. Számos olyan esettel is találkozhatunk, amikor a kölcsönhatási energia fizikai okokból elhanyagolható. Így például az anyagban lévő nukleáris spinek csak gyengén csatolódnak az őket körülvevő anyaghoz. Az ideális gáz esetében eleve feltesszük, hogy a kölcsönhatási energia elhanyagolható. Ilyen esetekben nem kell megkövetelni, hogy A makroszkopikus legyen, A akár egyetlen atom vagy magspin is lehet. Azt viszont feltesszük, hogy a K környezet nagyon nagy A -hoz képest, és így hőtartálynak tekinthető, $E_A \ll E$ ($E_K \approx E$).

Ha az A alrendszer a μ indexű mikroállapotában van, akkor

$$E_K = E - E_\mu,$$

így a környezet lehetséges mikroállapotainak száma $\Omega_K(E - E_\mu)$ (δE jelölését a továbbiakban elhagyjuk). Mivel az alrendszer mikroállapota meghatározott, így ez egyben a

teljes zárt rendszer elérhető állapotainak a számát is megadja. Zárt rendszerre viszont érvényes az egyenlő valószínűségek elve, így annak valószínűsége, hogy az alrendszer a μ mikroállapotban van,

$$p_\mu = \frac{\Omega_K(E - E_\mu)}{\Omega(E)} \propto \Omega_K(E - E_\mu),$$

$$\begin{aligned} \Omega_K(E - E_\mu) &= \exp[\ln \Omega_K(E - E_\mu)] = \exp\left[\ln \Omega_K(E) - E_\mu \frac{d \ln \Omega_K}{dE} \Big|_E + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)\right] \\ &= \text{const} \cdot e^{-\beta_K E_\mu}, \end{aligned}$$

ahol

$$\beta_K = \frac{1}{k_B T_K} = \frac{d \ln \Omega_K}{dE} \Big|_E$$

a környezet inverz hőmérséklete. Így annak valószínűsége, hogy az A rendszer a μ mikroállapotban van

$$p_\mu = \frac{e^{-\beta_K E_\mu}}{Z(\beta_K)}; \quad Z(\beta) = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu}.$$

Ez az eloszlás a *kanonikus eloszlás*, a $Z(\beta)$ normálási tényező pedig a *kanonikus állapotösszeg* vagy más néven *partíciós függvény*. Az eloszlásban tehát a környezet hőmérséklete szerepel, ami az alrendszertől függetlennek tekinthető, összhangban a hőtartály-képpel. A továbbiakban elhagyjuk a hőtartály hőmérsékletének K indexét. Egy klasszikus mechanikai rendszerben $E_\mu \leftrightarrow E(q, p)$, és az állapotokra vett szumma átmegy a megfelelő fázistérbeli integrálba, így

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta E(q, p)}}{Z}, \quad Z = \int e^{-\beta E(q, p)} \frac{dq dp}{h^{3N} N!}.$$

Kvantumrendszerekre a kanonikus eloszlást megfogalmazhatjuk bázisfüggetlen alakban is az alrendszer sűrűségmátrixa segítségével:

$$\hat{\rho}_A = \sum_\mu p_\mu |\mu\rangle \langle \mu| = \frac{1}{Z} \sum_\mu e^{-\beta E_\mu} |\mu\rangle \langle \mu| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}; \quad Z = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \right\}, \quad (1.36)$$

ahol $\hat{\mathcal{H}}$ az A alrendszer Hamilton-operátora.

A partíciós függvény a statisztikus fizikában kiemelt szerepet játszik. Mint látni fogjuk, Z tartalmazza az alrendszer termodinamikai leírásához szükséges összes információt. Az állapotsűrűség segítségével Z kifejezésében az állapotokra vett összegzés helyett áttérhetünk energia szerinti integrálra,

$$Z(\beta) = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu} = \int e^{-\beta E} \omega_A(E) dE.$$

Az állapotösszeg tehát az állapotsűrűség Laplace-transzformáltja. Mivel $\omega \sim E^N$, a Laplace-transzformált létezik minden $\beta > 0$ -ra és egyértelmű. Ez egyben azt is jelenti, hogy a $Z(\beta)$ állapotösszeg ugyanazt az információt hordozza a rendszerről, amit az $\omega_A(E)$ állapotsűrűség.

Két, egymástól független A és B alrendszerre $E = E_K + E_A + E_B$, így

$$p_{\mu\nu}^{(AB)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\mu^A} e^{-\beta E_\nu^B}, \text{ ahol}$$

$$Z = \sum_{\mu\nu} e^{-\beta E_\mu^A} e^{-\beta E_\nu^B} = \sum_{\mu} e^{-\beta E_\mu^A} \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu^B} = Z_A \cdot Z_B.$$

Független alrendszerekre tehát

$$p_{\mu\nu}^{(AB)} = p_\mu^A p_\nu^B, \quad Z = Z_A Z_B.$$

A partíciós függvényből egyszerűen meghatározható az alrendszer energiájának várható értéke és szórása, valamint az alrendszer hőkapacitása is. Az \bar{E} átlagenergia definícióból

$$\bar{E} = \sum_{\mu} p_{\mu} E_{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} E_{\mu} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}_Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

Az energia szórásához

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} E_{\mu} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} E_{\mu}^2 + \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} E_{\mu} \\ &= \overline{E^2} - \underbrace{\bar{E} \left(-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)}_{\bar{E}}, \end{aligned}$$

így az energia szórásnégyzete

$$\overline{\Delta E^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

Másrészt viszont

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V,$$

ahol C_V az állandó részecskeszám és térfogat mellett számított hőkapacitás. A kapott általános érvényű összefüggés szerint

$$\overline{\Delta E^2} = k_B T^2 C_V. \quad (1.37)$$

A baloldal nemnegativitásából azonnal következik a termodinamikából ismert stabilitási kritérium: $C_V \geq 0$. A hőkapacitás extenzivitása miatt makroszkopikus alrendszerre $\Delta E \sim \sqrt{N_A}$, $\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N_A}}$, így makroszkopikus rendszer energiaeioszlása éles. Mikroszkopikus alrendszerekre ez természetesen már nem igaz, akkor $\Delta E_{\text{mikro}}/E_{\text{mikro}} \sim \mathcal{O}(1)$.

A kanonikus eloszlásból természetesen meghatározható az alrendszer energiaeioszlása is. Annak a valószínűsége, hogy az alrendszer energiája az $(E, E + dE)$ intervallumba esik

$$f(E) dE = \frac{e^{-\beta E}}{Z} \omega_A(E) dE.$$

Makroszkopikus alrendszer esetén az alrendszer spektruma rendkívül sűrű, és $\omega_A(E)$ rendkívül gyorsan növekszik. Ugyanakkor $e^{-\beta E}$ exponenciálisan tart 0-hoz, és ennek megfelelően az $f(E)$ eloszlás éles csúccsal rendelkezik. Az eloszlás maximumát a korábbiakhoz hasonlóan

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} (-\beta E + \ln \omega_A(E)) \right|_{\tilde{E}} = 0$$

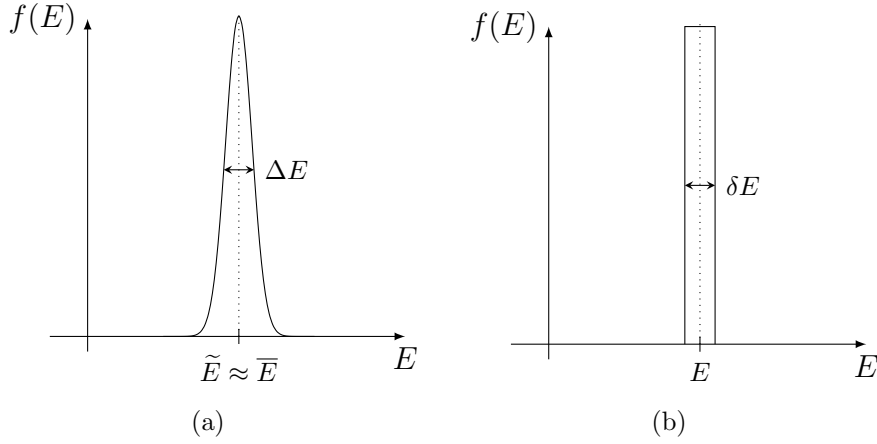
adja, amiből

$$\beta_A(\tilde{E}) = \left. \frac{\partial \ln \omega_A(E)}{\partial E} \right|_{\tilde{E}} = \beta.$$

Makroszkopikus alrendszer legnagyobb valószínűségű energiaállapotában az alrendszer és a környezet hőmérséklete megegyezik, $\beta_A = \beta$. Az \tilde{E} energia körül sorfejtést végezve f -et Gauss-közelítéssel írhatjuk le,

$$\begin{aligned} \ln f &= \text{const} - \beta \tilde{E} + \ln \omega(\tilde{E}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \omega}{\partial E^2} \right|_{\tilde{E}} (E - \tilde{E})^2 + \dots \\ f(E) &\approx C \cdot \exp \left[-\frac{(E - \tilde{E})^2}{2k_B T^2 C_V} \right], \end{aligned}$$

nagy rendszerre ugyanis a magasabb rendű tagok elhanyagolhatóak. Az energia szórása $\overline{\Delta E^2} = k_B T^2 C_V$, összhangban az általánosan is érvényes (1.37) összefüggéssel. A Gauss-csúcs relatív szélessége tehát makroszkopikus rendszerre kicsi, hiszen $\Delta E \equiv \sqrt{k_B T^2 C_V} \sim \sqrt{N_A}$. Az ilyen rendszer egyensúlyban jó közelítéssel zártnak tekinthető, az 1.16. ábra mutatja a megfelelést a kanonikus és a mikrokanonikus sokaság egyensúlyi energiaeioszlása között. Nagy alrendszer esetén az energia ΔE szórása azonosítható a megfelelő zárt rendszer δE energiabizonytalanságával. Ez a *sokaságok ekvivalenciájának* elve, ami lehetővé teszi, hogy számításainkat tetszőleges sokaságban végezzük.



1.16. ábra. (a) makroszkopikus alrendszer energia szerinti eloszlása (kanonikus sokaság), (b) zárt rendszer energia szerinti eloszlása (mikrokanonikus sokaság)

1.5.2. Szabadenergia

Makrorendszerekben az éles eloszlás miatt

$$\begin{aligned}
 Z &= \int e^{-\beta E} \omega_A(E) dE \approx e^{-\beta \tilde{E}} \omega_A(\tilde{E}) \delta E \\
 &= \exp \left(-\beta \tilde{E} + \ln \omega_A(\tilde{E}) \delta E \right) \approx \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\tilde{E} - TS(\tilde{E}) \right) \right]. \quad (1.38)
 \end{aligned}$$

Ekkor tehát $-k_B T \ln Z = \tilde{E} - TS(\tilde{E})$ az alrendszer szabadenergiájának felel meg a legvalószínűbb állapotban. A termodinamikai $F = E - TS$ definícióra támaszkodva, célszerű tehát a *szabadenergia* statisztikus fizikai definícióját a következőnek választani:

$$F(T, V, N) \equiv -k_B T \ln Z(T, V, N). \quad (1.39)$$

Az (1.38) egyenlet szerint ez a definíció makrorendszerre visszaadja a termodinamikában bevezetett szabadenergiát, ugyanakkor mikrorendszerre is lehetővé teszi a szabadenergia értelmezését. A szabadenergia természetes változója a hőmérséklet, pontosabban a környezet hőmérséklete.

Könnyű megmutatni, hogy a fenti definícióból következik, hogy egy mikroszkopikus alrendszer szabadenergiáját is ugyanígy kell konzisztensen definiálnunk. Tekintsünk ugyanis N darab független alrendszert, melyek állapotösszege Z_1 . Ezek összessége egy makrorendszert alkot, melynek állapotösszege $Z_N = Z_1^N$, hiszen korábban láttuk, hogy független alrendszerek összességének állapotösszege az egyes alrendszerek állapotösszegeinek szorzata. Miután az N alrendszer összessége makrorendszer, ennek szabadenergiája:

$$F_T = -k_B T \ln Z_T = -N k_B T \ln Z_1(T).$$

Ha tehát a termodinamikával összhangban megköveteljük a szabadenergia additivitását, akkor az alrendszer szabadenergiáját $F_1 \equiv -k_B T \ln Z_1(T)$ -nek kell definiálnunk, függetlenül annak méretétől.

A szabadenergia segítségével most már értelmezhető a nyílt rendszer entrópiája is:

$$\begin{aligned} S &\equiv -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Z) = k_B \ln Z + k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} Z \\ &= k_B \left[\ln Z \sum_{\mu} p_{\mu} + T \sum_{\mu} p_{\mu} \frac{E_{\mu}}{k_B T^2} \right] = -k_B \left[\sum_{\mu} p_{\mu} \ln \frac{1}{Z} + \sum_{\mu} p_{\mu} \ln e^{-\frac{E_{\mu}}{k_B T}} \right], \end{aligned}$$

azaz

$$S = -k_B \sum_{\mu} p_{\mu} \ln p_{\mu}. \quad (1.40)$$

Ez a kifejezés az (1.21) mikrokanonikus eloszlás esetében visszaadja az (1.22) Boltzmann-összefüggést, ugyanakkor messze túlmutat azon: lehetővé teszi az entrópia definícióját nyílt, sőt nemegyensúlyi rendszerekre is.

Vizsgáljuk most meg, hogy hogyan értelmezhető a termodinamika I. főtétele egy kanonikus rendszer esetében! Nyílt rendszerről lévén szó, csak az átlagenergia megváltozását tudjuk értelmezni. Ennek teljes differenciálja

$$d\bar{E} = d \left(\sum_{\mu} E_{\mu} p_{\mu} \right) = \sum_{\mu} dE_{\mu} p_{\mu} + \sum_{\mu} E_{\mu} dp_{\mu}.$$

Az első tag az energiaszintek eltolódásának átlaga változatlan eloszlás mellett. Ez a tag tehát az adiabatikus munkavégzéssel függ össze. Ezzel szemben a második tag az egyes (változatlan) energiaszintek betöltéseinek megváltozásával van kapcsolatban, és könnyen megmutatható a kanonikus eloszlás illetve (1.40) felhasználásával, hogy ez egyszerűen $\sum_{\mu} E_{\mu} dp_{\mu} = T dS$ alakra hozható. A második, átmeneteket leíró tag tehát valóban az entrópiaváltozással, és egyensúlyi folyamatok esetében a hőátadással van kapcsolatban.

A szabadenergiából származtathatjuk az intenzív állapotváltozókat is. Például a nyomás termodinamikai definícióját követve kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -k_B T \sum_{\mu} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_{\mu}} = \sum_{\mu} \frac{1}{Z} \frac{\partial E_{\mu}}{\partial V} e^{-\beta E_{\mu}} \\ &= \sum_{\mu} \frac{\partial E_{\mu}}{\partial V} p_{\mu} = \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)}_T. \end{aligned}$$

tehát a szabadenergiából származtatott nyomás várakozásunknak megfelelően az alrendszer nyomásának kanonikus eloszlással számított átlaga.

1.5.3. Néhány alkalmazás

Harmonikus oszcillátorok leírása kanonikus sokaságban

Példaként tekintsünk N darab független, rögzített (megkülönböztethető) lineáris harmonikus oszcillátort! A függetlenség miatt az állapotösszeg $Z = Z_1^N$, ahol Z_1 egyetlen oszcillátor állapotösszege.¹⁵ Klasszikusan számolva

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2,$$

$$Z_1 = \iint e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)} \frac{dq dp}{h} = \frac{1}{h} \sqrt{\pi k_B T 2m} \sqrt{\pi k_B T \frac{2}{m\omega^2}} = \frac{k_B T}{\hbar \omega} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}.$$

Az állapotösszegeből meghatározhatók a termodinamikai mennyiségek. Például az átlag-energia

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln \frac{1}{\beta}}{\partial \beta} = N k_B T,$$

amiből pedig a hőkapacitás

$$C_V = N k_B,$$

a hőmérséklettől függetlenül. Ez az eredmény ellentmond a termodinamika III. főtétele-nek, hiszen a hőkapacitás nem tart a hőmérséklettel nullához. Másképpen, a klasszikusan számított entrópia

$$S = -N \frac{\partial F_1}{\partial T} = N k_B \left(\ln \frac{k_B T}{\hbar \omega} + 1 \right) \quad (1.41)$$

alacsony hőmérsékleten negatívvá válik, majd $T = 0$ hőmérséklet felé tartva divergál. Ez azt sejteti, hogy a $k_B T \approx \hbar \omega$ energiaskálához közeledve a klasszikus leírás nem alkalmazható.

Az energia szórásnégyzete

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V = k_B T \bar{E},$$

így az energia relatív szórása

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

¹⁵Ha megkülönböztethetetlen, kölcsönhatásmentes egységekről (pl. azonos atomokról) lenne szó, a $Z = Z_1^N / N!$ összefüggést kellene használni, ahol az $N!$ figyelembe veszi az összes permutációt.

Egyetlen oszcillátor esetén ($N = 1$) tehát $\Delta E = \overline{E}$, így ilyenkor egyáltalán nem beszélhetünk éles eloszlásról.

Kvantummechanikai oszcillátorokkal végezve a számításokat a III. főtétele sérülésével kapcsolatos problémák megoldódnak. Ekkor

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right), \quad E_{1,n} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (n = 0, 1, \dots).$$

Így az állapotösszeg és a szabadenergia

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ \Rightarrow F_1 &= -k_B T \ln Z_1 = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}), \\ S &= -N \frac{\partial F_1}{\partial T} = N k_B \left[-\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \beta\hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]. \end{aligned}$$

Az entrópia hőmérsékletfüggését mutatja az 1.17. ábra. Ez az eredmény már értelmes a $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) limeszben is, magas hőmérsékleten ($\beta\hbar\omega \ll 1$) pedig visszaadja az (1.41) klasszikus eredményt a korrespondencia-elvnek megfelelően:

$$S \approx N k_B \left[-\ln \beta\hbar\omega + \beta\hbar\omega \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] = N k_B \left(\ln \frac{k_B T}{\hbar\omega} + 1 \right).$$

Meghatározható az átlagenergia is,

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \frac{\hbar\omega}{2} + N \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = N \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right),$$

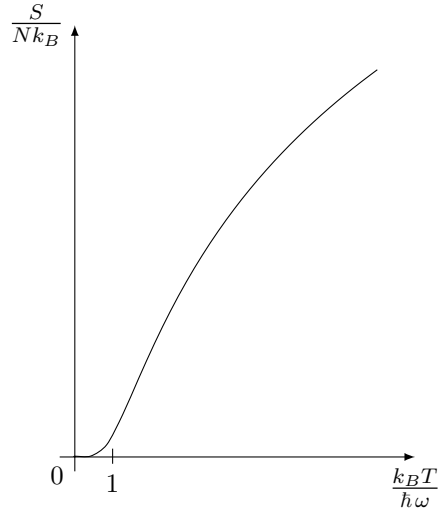
ahol $\bar{n} = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ egyfajta átlagos betöltési szám.¹⁶ Érdekes megvizsgálni az

$$\frac{\overline{E}}{N\hbar\omega} = \frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2}$$

dimenzióatlanított fajlagos energia ($x \equiv \beta\hbar\omega$) viselkedését alacsony illetve magas hőmérsékleten (a hőmérséklet nagysága a releváns energiaskála, tehát $\hbar\omega$ -hoz képest értendő). Magas hőmérsékleten $x \ll 1$, itt

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} + \dots - 1} = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \dots \right),$$

¹⁶Látni fogjuk később, hogy ez valóban a bozonok betöltési száma, az ún. Bose-függvény.



1.17. ábra. Kvantum lineáris oszcillátorok entrópiája a hőmérséklet függvényében

így vezető rendben $k_B T \gg \hbar \omega$ esetén

$$\overline{E} \Big|_{x \ll 1} \approx N \frac{\hbar \omega}{2} + N k_B T \left(1 - \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \right) = N k_B T \left(1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \right). \quad (1.42)$$

Alacsony hőmérsékleten ($x \gg 1$)

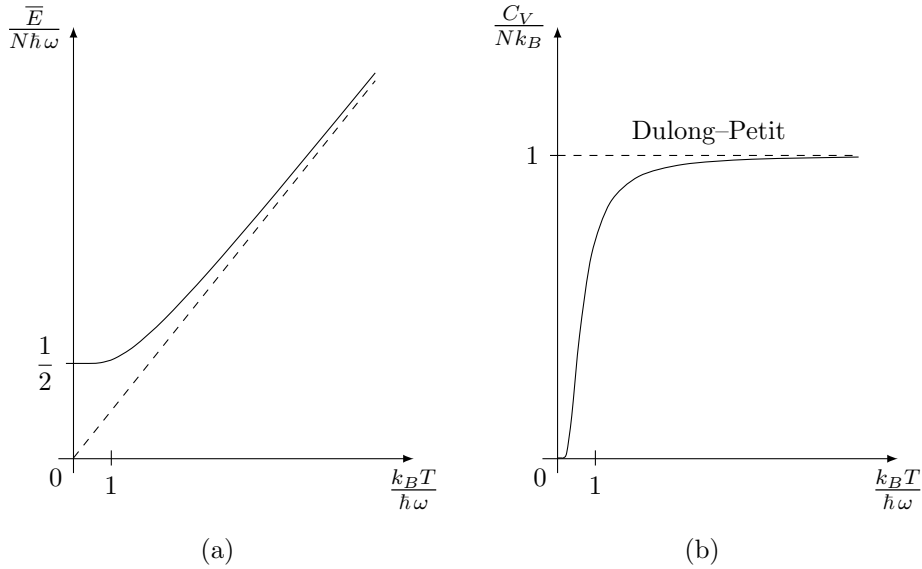
$$\frac{1}{e^x - 1} = e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots),$$

$$\overline{E} \approx N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right).$$

Az átlagenergia hőmérsékletfüggését mutatja az **1.18(a)**. ábra.

A hőkapacitás általánosan

$$C_V = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = N k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} = N k_B x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}.$$



1.18. ábra. Kvantum lineáris oszcillátorok (a) átlagos energiája, (b) hőkapacitása a hőmérséklet függvényében

Magas hőmérsékleten ($x \ll 1$),

$$\frac{C_V}{Nk_B} = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^2 \left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots\right)}{x^2 \left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3!} + \dots\right)^2} \approx 1 - \frac{1}{12}x^2,$$

$$C_V = Nk_B \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2\right),$$

ami tényleg megegyezik az (1.42) képlet deriváltjával. Alacsony hőmérsékleten ($x \gg 1$, $T \rightarrow 0$)

$$C_V \approx Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}},$$

ami nullához tart zérus hőmérsékleten, összhangban a III. főtétellel. A hőkapacitás lefutását az 1.18(b). ábra mutatja. Habár magas hőmérsékleten közel állandó a hőkapacitás, amit a klasszikusan érvényes Dulong–Petit-törvény mond ki, alacsony hőmérsékleten kvantummechanikai okok miatt a törvény sérül. A hőkapacitás $k_B T \approx \hbar\omega$ hőmérséklet-skála alatti levágását a „szabadsági fokok befagyásaként” is szokás emlegetni.¹⁷

¹⁷Ennek a jelenségnek nincs köze fázisátalakuláshoz.

Az ekvipartíció tétele

Láttuk, hogy klasszikusan (illetve a kvantumos leírás nagy hőmérsékleti határesetében) a harmonikus oszcillátorok energiája a hőmérséklet lineáris függvénye. Ez a klasszikus statisztikus mechanikában érvényes *ekvipartíció tételének* megnyilvánulása, mely meglepően általános feltételek mellett érvényes.

Legyen egy klasszikus rendszer Hamilton-függvénye

$$\mathcal{H}(x_1, \dots, x_N) = \alpha x_1^2 + f(x_2, \dots, x_N)$$

alakú valamilyen f függvénnyel, ahol x_1 tetszőleges dinamikai változó (általánosított koordináta vagy impulzus) lehet! Az ekvipartíció tétele szerint az x_1 *termodinamikai szabadsági fok* αx_1^2 energiájának átlagértéke $\frac{1}{2}k_B T$. Ezt könnyen beláthatjuk, mivel

$$\overline{\alpha x_1^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x_1^2 e^{-\beta \alpha x_1^2} dx_1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x_1^2} dx_1},$$

ugyanis az integrálok szétcsatolódása miatt a fázistér maradék részére vett integrálokkal egyszerűsíteni lehet. Ugyanakkor

$$\overline{\alpha x_1^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x_1^2} dx_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} = \frac{1}{2}k_B T.$$

Általánosabb alakjában az ekvipartíció tétele kimondja, hogy ha

$$\lim_{x_j \rightarrow \pm\infty} \mathcal{H}(\{x_k\}) = \infty \quad \Rightarrow \quad \overline{x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}} = \delta_{ij} k_B T \quad \forall i.$$

Ennek bizonyításához írjuk fel $x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}$ várható értékét,

$$\begin{aligned} \overline{x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}} &= \frac{1}{Z} \int \cdots \int x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} \prod_k dx_k \\ &= \frac{1}{Z} \int \cdots \int x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta \mathcal{H}} \right] \cdots dx_i dx_j \cdots \end{aligned}$$

Ebből parciálisan integrálva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \overline{x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}} &= \frac{1}{Z} \int \cdots \int \left[-\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta \mathcal{H}} \right]_{x_j=-\infty}^{\infty} \cdots dx_i \cdots \\ &\quad - \frac{1}{Z} \int \cdots \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta \mathcal{H}} \right] \cdots dx_i dx_j \cdots \\ &= k_B T \delta_{ij}, \end{aligned}$$

mert az első tag a tétel feltétele miatt eltűnik, a második tagban pedig épp az állapotösszeget adja az integrál. A tételnek fontos következményei vannak. Például ha a Hamilton-függvény szétesik

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = K + U(q_1, \dots, q_{3N})$$

alakra (tehát a kölcsönhatás és a külső potenciál nem függ az impulzusoktól), akkor a

$$K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

kinetikus energia minden tagja teljesíti a feltételt, tehát

$$\overline{K} = \frac{3N}{2} k_B T$$

kölcsönható rendszerre is. A lineáris oszcillátorok példájánál viszont szembesültünk azzal a nagyon fontos korláttal, hogy az ekvipartíció tétele csak klasszikus rendszerekre vonatkozik, kvantummechanikai rendszerekre csak bizonyos határesetekben alkalmazható.

Maxwell-eloszlás

További példaként tekintsünk egy klasszikus kölcsönható gázt! Ha feltesszük, hogy az atomokra ható potenciál (beleértve az egymással való kölcsönhatást is) független az impulzuskoordinátáktól, akkor

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Annak eloszlását (valószínűség-sűrűségét), hogy a teljes rendszer adott hőmérsékleten az $(r, p) = (\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})$ körüli állapotban van, a kanonikus eloszlás adja meg,

$$f(r, p) = \frac{e^{-\beta \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right)}}{\int e^{-\beta \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right)} d^{3N}r d^{3N}p}.$$

Egy p körüli $d^{3N}p$ impulzustérfogatban való tartózkodás valószínűsége definiálja az impulzus szerinti f_p eloszlást, ami nem más, mint az $f(r, p)$ együttes sűrűség marginális sűrűségfüggvénye,

$$d^{3N}p f_p(p) = d^{3N}p \int f(r, p) d^{3N}r = d^{3N}p \frac{\int e^{-\beta \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right)} d^{3N}r}{\int e^{-\beta \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right)} d^{3N}r d^{3N}p},$$

így az impulzus szerinti eloszlás

$$f_p(p) = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}}{\int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} d^3p_i} = \prod_{i=1}^N f_p(\mathbf{p}_i); \quad f_p(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi k_B T m)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}}.$$

Annak ellenére, hogy a gáz kölcsönható, az egyes atomok impulzusának eloszlása egymástól független. Ennek egyetlen feltétele az volt, hogy a kölcsönhatás ne függjön az impulzuskomponensektől (hasonlóan az ekvipartíciónál elmondottakhoz).

A $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i$ kapcsolat segítségével könnyen meghatározhatjuk az egy részecskére vonatkozó f_v sebességeloszlást is,

$$d^3v_i f_v(\mathbf{v}_i) = d^3p_i f_p(\mathbf{p}_i) = d^3v_i m^3 f_p(\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i)$$

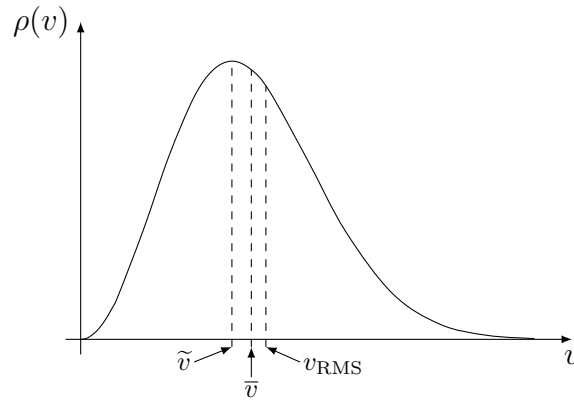
$$f_v(\mathbf{v}_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\mathbf{v}_i^2}{2k_B T}}.$$

Mivel az egyes sebességkomponensek is független eloszlásúak, ezért ugyancsak könnyen meghatározható az egyes atomok abszolút sebességének eloszlása,

$$f_v(\mathbf{v}_i) d^3v_i = \rho(v_i) dv_i,$$

$$\rho(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (1.43)$$

a *Maxwell-eloszlás*. Az eloszlás alakját az 1.19. ábra mutatja.



1.19. ábra. A Maxwell-féle sebességeloszlás a \tilde{v} legvalószínűbb, a \bar{v} átlagos és a $v_{\text{RMS}} = \sqrt{v^2}$ átlagos négyzetes sebességgel.

Célszerű meghatározni az eloszlás karakterisztikus értékeit. A legvalószínűbb \tilde{v} sebességhez maximalizálni kell az eloszlást,

$$\frac{\partial \rho(v)}{\partial v} = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{v} = \sqrt{2 \frac{k_B T}{m}}.$$

A sebesség nagyságának átlagértéke az eloszlás első momentuma,

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \cdot \rho(v) \, dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \, dv = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}}.$$

Végül az átlagos négyzetes sebesség (az eloszlás második momentumának gyöke) megkapható az ekvipartíció tételéből,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \overline{v^2} &= \frac{1}{2} m \left(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \right) = 3 \frac{k_B T}{2}, \\ \Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} &= \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}}. \end{aligned}$$

A három karakterisztikus sebesség egyáltalán nincs közel egymáshoz, hőmérséklettől függetlenül arányuk

$$\tilde{v} : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} \approx 1,41 : 1,60 : 1,73.$$

Ez is azt mutatja, hogy mikroszkopikus rendszerek (esetünkben egyetlen atom) esetén az eloszlások korántsem élesek.

Meghatározhatjuk egy ideális gáz energiaeloszlását is (vagy egy kölcsönható gáz kinetikus energiájának eloszlását). Egyetlen atom kinetikus energiája $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$, így

$$d\varepsilon = m v \, dv \quad \Rightarrow \quad dv = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} \, d\varepsilon.$$

Az (1.43) Maxwell-eloszlásból

$$f_\varepsilon(\varepsilon) \, d\varepsilon = \rho(v) \, dv \quad \Rightarrow \quad f_\varepsilon(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}.$$

Az eloszlás $\tilde{\varepsilon}$ maximumát a $\partial_\varepsilon f_\varepsilon(\varepsilon) = 0$ feltételből kapjuk,

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{k_B T}{2}.$$

Az átlagenergia az ekvipartícióból $\bar{\varepsilon} = 3 \frac{k_B T}{2}$.

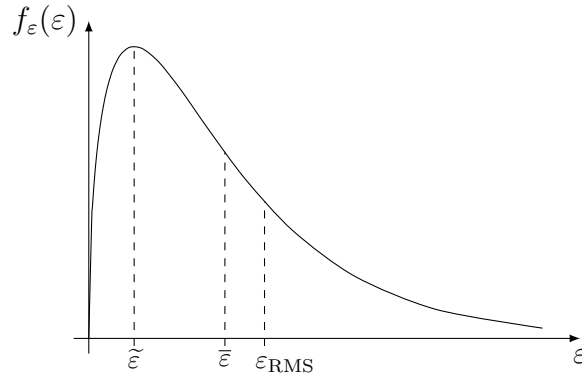
Az energia szórásához célszerű kiszámolni egyetlen atom állapotösszegét,

$$Z_{1,\text{id}} = \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{d^3r d^3q}{h^3} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (1.44)$$

mert ebből az energia szórásnégyzete

$$\overline{\Delta \varepsilon^2} = \frac{\partial^2 \ln Z_{1,\text{id}}}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln \beta^{-\frac{3}{2}}}{\partial \beta^2} = -\frac{3}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) = \frac{3}{2} (k_B T)^2 = \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}^2.$$

A nagy relatív szórás ismét az eloszlás szélességének tudható be, lásd az 1.20. ábrát.



1.20. ábra. Ideális gáztatom energiaeioszlása az $\tilde{\varepsilon}$ legvalószínűbb, az $\bar{\varepsilon}$ átlagos és az $\varepsilon_{\text{RMS}} = \sqrt{\overline{\varepsilon^2}}$ átlagos négyzetes energiával.

Amennyiben N nagy számú részecske teljes energiaeioszlását akarjuk leírni, az együttes sűrűségfüggvény változócsereivel

$$c_1 e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2} \prod_i d^3 p_i \rightsquigarrow c_2 e^{-\frac{\beta}{2m} P^2} P^{3N-1} dP \rightsquigarrow c_3 e^{-\frac{E}{k_B T}} E^{\frac{3N}{2}-1} dE,$$

tehát az energia szerinti eloszlás makroszkopikus ideális gázban

$$f_E(E) dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \omega(E) dE \propto e^{-\frac{E}{k_B T}} E^{\frac{3N}{2}-1} dE.$$

Ekvipartícióból

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T,$$

a szórásnégyzet pedig

$$\overline{\Delta E^2} = k_B T^2 C_V = \frac{3}{2} N (k_B T)^2,$$

a relatív energiaszórás makrorendszerben így

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Tehát megint azt találjuk, hogy makroszkopikus számú részecske esetén már éles az energiaszórás. Az állapotösszeg, figyelembe véve a részecskék megkülönböztethetlenségét,

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N,$$

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

ebből a szabadenergia

$$F = -k_B T \ln Z \approx -N k_B T \ln \left(\frac{V}{N} e \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right).$$

Az $F(T, V, N)$ összefüggés a klasszikus ideális gáz fundamentális egyenlete, belőle adódik például az *állapotegyenlet*,

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}.$$

1.6. További sokaságok, termodinamikai potenciálok

1.6.1. Általános észrevételek

Az előző fejezetben feltettük, hogy az alrendszerünk a környezetével csupán termikus kölcsönhatásban van. Gyakran azonban az alrendszernek változhat a részecskeszáma vagy térfogata is. Elegendő, ha egy luftballonba zárt gázra gondolunk, vagy pedig egy szobában lévő levegőre. Egy nagy R zárt rendszer valamilyen A alrendszere és annak K környezete között az energiaátadás mellett más extenzív mennyiségek átadását is megengedve további sokaságokat definiálhatunk. Tegyük fel, hogy az alrendszert a környezetétől elválasztó fal az energia mellett egy X extenzív mennyiség (pl. részecskeszám, térfogat stb.) átadását is lehetővé teszi! Ekkor

$$E_T = E_K + E,$$

$$X_T = X_K + X,$$

ahol a zárt rendszer E_T energiája és X_T mennyisége meghatározott, viszont az alrendszerben E és X a környezete rovására (vagy javára) változhat. A környezetet az alrendszerénél sokkal nagyobboknak feltételezzük ($E_K \approx E_T$, $X_K \approx X_T$), így az tartály szerepét játssza mind az E energiára, mind pedig az X mennyiségre nézve (hőtartály, részecsketartály stb.).

A statisztikus fizikai leírás alapja a korábbiakhoz hasonlóan az az észrevétel, miszerint az alrendszerénél sokkal nagyobb környezet állapotainak száma határozza meg az elérhető állapotok számát. Mivel az alrendszernek egy X extenzív jellemzőjű, ν_X indexű állapotában a zárt rendszernek összesen $\Omega_K(E_T - E_{\nu_X}, X_T - X)$ elérhető állapota van, így az egyenlő valószínűségek elve alapján a ν_X mikroállapot valószínűsége

$$\begin{aligned} p_{X, \nu_X} &\propto \Omega_K(E_T - E_{\nu_X}, X_T - X) = \exp [\ln \Omega_K(E_T - E_{\nu_X}, X_T - X)] \\ &= \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{\partial \ln \Omega_K}{\partial E} \Big|_{E_T, X_T} E_{\nu_X} - \frac{\partial \ln \Omega_K}{\partial X} \Big|_{E_T, X_T} X + \mathcal{O} \left(\frac{1}{X_T} \right) \right]. \end{aligned}$$

Bevezetve tehát az inverz hőmérséklethez hasonlóan az X -hez konjugált intenzív változót is,

$$\xi(E, X) = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, X)}{\partial X} \right)_E,$$

annak valószínűsége, hogy az alrendszer extenzív változója az X értéket veszi fel és az ennek megfelelő ν_X mikroállapotban van,

$$p_{X, \nu_X} = \frac{1}{Z} e^{-\beta_K E_{\nu_X} - \xi_K X}, \quad (1.45)$$

ahol definíció szerint

$$\begin{aligned} \beta_K &= \frac{1}{k_B T_K} = \frac{\partial \ln \Omega_K}{\partial E} \Big|_{E_T, X_T}, \\ \xi_K &= \frac{\partial \ln \Omega_K}{\partial X} \Big|_{E_T, X_T}, \end{aligned}$$

a normálási tényező pedig

$$Z = \sum_X \sum_{\nu_X} e^{-\beta_K E_{\nu_X} - \xi_K X},$$

a sokaságnak megfelelő állapotösszeg (partíciós függvény). Miután az eloszlásban végig a környezet konjugált intenzív változói jelennek meg, így a továbbiakban elhagyjuk ezek alsó K indexét.

Az állapotösszegekből könnyen adódnak a fluktuáló mennyiségek átlagértékei,

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_X \sum_{\nu_X} p_{X,\nu_X} E_{\nu_X} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\xi}, \\ \bar{X} &= \sum_X \sum_{\nu_X} p_{X,\nu_X} X = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \xi} \right)_{\beta},\end{aligned}$$

és szórásnégyzeteik is,

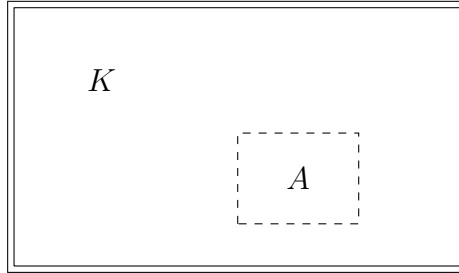
$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{\xi} &= \overline{(\Delta E)^2} \\ \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \xi^2} \right)_{\beta} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \xi} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \xi} \right)_{\beta}^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \xi^2} = \bar{X}^2 - \bar{X}^2 = \overline{(\Delta X)^2}.\end{aligned}$$

Másképp tekintve,

$$\overline{(\Delta X)^2} = \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \xi^2} \right)_{\beta} = - \left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial \xi} \right)_{\beta}.$$

Itt a bal oldal nemnegatív, ami megkötést ad az egyenlet jobb oldalára nézve. Látni fogjuk, hogy ez újabb stabilitásfeltételekhez fog vezetni a $C_V \geq 0$ feltételhez hasonlóan.

1.6.2. Nagykanonikus sokaság



1.21. ábra. Nagykanonikus sokaság: a rögzített térfogatú A alrendszer termikus és anyagi kölcsönhatásban áll a K környezettel.

Az egyik nevezetes sokaság a *nagykanonikus sokaság*. Ilyen sokaság írja le egy olyan alrendszer statisztikus fizikáját, amely termikus és anyagi kölcsönhatásban van környezetével, tehát $X \equiv N$. Ez megvalósítható egy állandó térfogatú, de hőt és részecskéket

áteresztő fallal körülhatárolt alrendszerrel (1.21. ábra). A termodinamikában ilyenkor az

$$\begin{aligned} E(S, V, N) &= TS - pV + \mu N, \\ dE(S, V, N) &= TdS - pdV + \mu dN \end{aligned}$$

teljes energiáról kétszeres Legendre-transzformációval áttérünk a

$$\begin{aligned} \Phi(T, V, \mu) &= E - TS - \mu N = F - \mu N = -pV, \\ d\Phi(T, V, \mu) &= -SdT - pdV - Nd\mu \end{aligned}$$

nagykanonikus potenciálra. A teljes differenciálból leolvashatók a deriváltak is,

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

Mivel az alrendszer N részecskeszáma jóval kisebb, mint az őt tartalmazó zárt rendszer N_T részecskeszáma, a korábbi általános statisztikus fizikai összefüggések érvényesek maradnak. Most a mikroállapotokat jellemezhetjük részecskeszám szerint, megkülönböztetve ν_N N -részecskés állapotokat. Az E_{ν_N} energiájú ν_N indexű állapot valószínűsége az (1.45) összefüggés értelmében

$$p_{N, \nu_N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_{\nu_N} - \alpha N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_{\nu_N} - \mu N)},$$

ahol definíció szerint

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{k_B T} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_K}{\partial E} \right|_{E_T, N_T}, \\ \alpha &= -\frac{\mu}{k_B T} \equiv \xi = \left. \frac{\partial \ln \Omega_K}{\partial N} \right|_{E_T, N_T}, \end{aligned}$$

ahol T a környezet hőmérsékletét, μ pedig a környezet kémiai potenciálját jelöli. A normálási tényező most a

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\nu_N=0}^{\infty} e^{-\beta(E_{\nu_N} - \mu N)}$$

nagykanonikus állapotösszeg. Átcsoportosítva

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \sum_{\nu_N=0}^{\infty} e^{-\beta E_{\nu_N}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N,$$

tehát a nagykanonikus állapotösszeg a kanonikus állapotösszeg (diszkrét) Laplace-transzformáltja a részecskeszám szerint. A $\mathcal{Z}(\alpha, \beta)$ függvény tehát tartalmazza az alrendszer teljes spektrumára vonatkozó információt minden egyes N értékre.

Konkrétan, egy N megkülönböztethetetlen részecskéből álló klasszikus mechanikai rendszer esetén

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_N(q, p) - \mu N)}, \quad \mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\beta(E_N(q, p) - \mu N)} \frac{dq dp}{h^{3N} N!}.$$

A nagykanonikus sokaság által leírt rendszer energiája és részecskeszámja csak átlagosan meghatározott. Az energia illetve a részecskeszám várható értéke és szórása kapcsolatba hozható az állapotösszeggel. A korábbi, általános eredményeket erre az esetre alkalmazva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\alpha}, \\ \overline{(\Delta E)^2} &= \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_{\alpha} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\alpha} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\alpha} = \mathcal{O}(N), \end{aligned} \quad (1.46)$$

a részecskeszámra pedig

$$\begin{aligned} \bar{N} &= - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \right)_{\beta} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{\beta}, \\ \overline{(\Delta N)^2} &= \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha^2} \right)_{\beta} = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{\beta} = \mathcal{O}(N) \end{aligned} \quad (1.47)$$

adódik, így makroszkopikus alrendszer esetén kicsi az energia és a részecskeszám relatív szórása. Az (1.46) egyenlet jobb oldalából következik egy stabilitáskritérium,

$$\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_{V, \alpha},$$

amiből $C_{V, \alpha} \geq 0$ a termodinamikai egyensúly szükséges feltétele (megjegyezzük, hogy az 1.5.1. fejezetben kapott hasonló összefüggés $C_{V, N}$ -et tartalmazta). Hasonló kritériumot kaphatunk a részecskeszám szórásnégyzetéből, ha felhasználjuk a részecskesűrűség $N = nV$ definícióját, a $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ izoterm kompresszibilitást és a $\left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T = \frac{\bar{N}}{V}$ összefüggést (utóbbi az (1.34) Gibbs–Duhem-reláció következménye). Ezekkel

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_T &= \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \bar{n}} \right)_T \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \\ &= V \cdot \left(-\frac{\bar{N}}{V^2} \right) \cdot (-V \kappa_T) \cdot \frac{N}{V} \\ &= N n \kappa_T, \end{aligned}$$

végül

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_\beta = k_B T \bar{N} \bar{n} \kappa_T,$$

amiből a $\kappa_T \geq 0$ feltétel következik.

Makroszkopikus alrendszerben a p_{N,ν_N} eloszlás nagyon éles, $\bar{E} \approx \tilde{E}$, $\bar{N} \approx \tilde{N}$, és az állapotösszeg jól közelíthető a nyeregponthoz a módszer segítségével,

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \omega_N(E) dE \approx e^{\beta \mu \bar{N}} e^{-\beta \bar{E}} e^{\frac{1}{k_B} S(\bar{E}, \bar{N})}.$$

Így makrorendszerben

$$-k_B T \ln \mathcal{Z} \approx \bar{E} - TS - \mu \bar{N},$$

ahol most S az \bar{E} energiájú és \bar{N} részecskeszámú állapot mikrokanonikus entrópiája. A termodinamikai definíciók tükrében tehát $-k_B T \ln \mathcal{Z}$ nem más, mint a Φ nagykanonikus potenciál. Ennek megfelelően a statisztikus fizikában a *nagykanonikus potenciált* a következőképp definiáljuk az alrendszer méretétől függetlenül:

$$\Phi(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln \mathcal{Z}.$$

Az így definiált nagykanonikus potenciálról könnyen belátható, hogy független rendszerekre additív (extenzív), deriváltjai pedig megfelelnek a termodinamikai ismereteinknek. Az egyensúlyi állapot entrópiáját a nagykanonikus potenciál hőmérséklet szerinti deriváltján keresztül definiáljuk,

$$-S \equiv \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -k_B \ln \mathcal{Z} - k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} - k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{\Phi}{T} - \frac{\bar{E}}{T} + \frac{\mu \bar{N}}{T}.$$

Amint látjuk, ez a definíció – statisztikai értelemben – megfelel a termodinamikai összefüggéseknek. Némi algebra segítségével S kifejezhető a p_{N,ν_N} valószínűségek segítségével is, és a kanonikus sokaságnál kapotthoz hasonló alakot ölt:

$$S = -k_B \sum_{N, \nu_N} p_{N, \nu_N} \ln p_{N, \nu_N}.$$

A nyomást Φ térfogat szerinti deriváltján keresztül definiálhatjuk,

$$-p \equiv \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} = -k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_N \sum_{\nu_N} e^{-\beta E_{\nu_N} - \alpha N} \left(-\beta \frac{\partial E_{\nu_N}}{\partial V} \right) = \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\beta},$$

míg Φ kémiai potenciál szerinti deriváltja a részecskeszám várható értékének mínusz egyszeresét adja,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \mu} = -\bar{N}.$$

A fenti összefüggések segítségével így

$$d\Phi = -SdT - pdV - \bar{N}d\mu.$$

A klasszikus ideális gáz $p(T, V)$ állapotegyenletét természetesen a nagykanonikus sokaságban is megkaphatjuk,

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

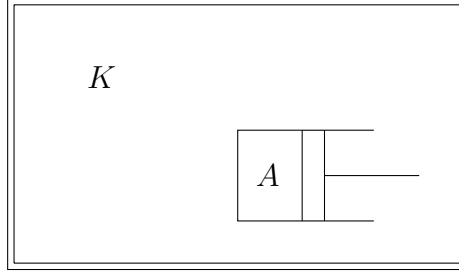
Felhasználva a nagykanonikus potenciál deriváltjára ismert összefüggést,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= -\bar{N} = -e^{\beta \mu} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{k_B T} \Phi, \\ -\Phi &= pV = \bar{N} k_B T. \end{aligned}$$

1.6.3. TPN-sokaság

Egy másik nevezetes sokaságot kapunk, ha egy rendszerben a térfogat helyett a nyomást rögzítjük, megengedve az $X \equiv V$ térfogat fluktuációját. Az így kapott sokaság a *TPN-sokaság*. Az általa leírt alrendszer térfogata és energiája változhat, miközben annak részecskeszáma állandó. Ilyen például egy, a környezetével egy szabadon mozgó dugattyún keresztül érintkező, azzal termikus kölcsönhatásban lévő rendszer (lásd az 1.22. ábrát), vagy egy szappanbuborék. A releváns termodinamikai potenciál ilyenkor a

$$G(T, p, N) = E - TS + pV = \mu N$$



1.22. ábra. TPN-sokaság: az A alrendszer dugattyún keresztül kapcsolódik a K környezethez, és termikus kapcsolatban áll azzal.

szabadentalpia vagy más néven *Gibbs-potenciál*.¹⁸ A statisztikus fizikai leírásban az E_ν energiájú, V térfogatú állapot súlya¹⁹

$$p_{V,E_\nu} \propto e^{-\beta E_\nu - \gamma V} = e^{-\frac{E_\nu}{k_B T_K} - \frac{p_K V}{k_B T_K}},$$

ahol most $\beta \equiv \frac{1}{k_B T_K}$ a környezet T_K hőmérsékletével, $\xi \equiv \gamma = \beta p \equiv \frac{p_K}{k_B T_K}$ pedig annak p_K nyomásával áll összefüggésben. Ez az intenzív paraméter határozza meg az alrendszer átlagos térfogatát.

Az energia és térfogat szerinti eloszlást kifejezhetjük az alrendszer $\omega_V(E)$ állapotsűrűsége segítségével is,

$$f(E, V) dE dV = \frac{1}{Y} \omega_V(E) e^{-\beta E - \gamma V} dV dE,$$

ahol a *TPN-állapotösszeg*

$$Y(T, p, N) = \sum_\nu \int e^{-\gamma V - \beta E_\nu} dV = \iint e^{-\gamma V - \beta E} \omega_V(E) dV dE.$$

A maximális valószínűségű állapotra $\ln f(E, V) \propto -V\gamma - \beta E + \ln \omega_V(E)$ extrémális, azaz az alrendszer intenzív változóira

$$\begin{aligned} \left. \frac{p_A}{k_B T_A} \right|_{\tilde{E}, \tilde{V}} &= \frac{\partial}{\partial V} \ln \omega_V(E) \Big|_{\tilde{E}, \tilde{V}} = \frac{p_K}{k_B T_K} \\ \left. \frac{1}{k_B T_A} \right|_{\tilde{E}, \tilde{V}} &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \omega_V(E) \Big|_{\tilde{E}, \tilde{V}} = \frac{1}{k_B T_K}. \end{aligned}$$

¹⁸Az angol nyelvű irodalomban elterjedt F -re a „Helmholtz free energy”, G -re a „Gibbs free energy” illetve „Gibbs potential” kifejezések használata.

¹⁹Az E_ν energia implicit módon függ a térfogattól is, de ebben a fejezetben az egyszerűség kedvéért $\nu = \nu_V$ alsó indexét elhagyjuk.

Az alrendszer hőmérséklete és nyomása a maximális valószínűségű állapotban tehát ismét egyezik környezetével, $T_A = T_K \equiv T$ és $p_A = p_K \equiv p$. Makrorendszerben így a nyeregponthoz közelítéssel

$$-k_B T \ln Y \approx \tilde{E} + \tilde{V}p - TS(\tilde{E}, \tilde{V}),$$

ahol S az alrendszer legnagyobb valószínűségű állapotához tartozó entrópiája. Ekkor tehát $-k_B T \ln Y$ a Gibbs-potenciálnak felel meg. Ez motiválja tetszőleges rendszerre a Gibbs-potenciál (szabadentalpia)

$$G(T, p, N) \equiv -k_B T \ln Y$$

statisztikus fizikai definícióját.

Az energia és térfogat átlagértékei és szórásnégyzetei az állapotösszegekből számolhatók,

$$\begin{aligned}\bar{E} &= - \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right)_{\gamma, N}, \\ \bar{V} &= - \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right)_{T, N} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial p} \right)_{T, N}, \\ \overline{(\Delta E)^2} &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\gamma, N} = k_B T^2 C_\gamma, \\ \overline{(\Delta V)^2} &= -k_B T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_{T, N} = \bar{V} k_B T \kappa_T.\end{aligned}$$

Az entrópiát illetve a kémiai potenciált a Gibbs-potenciál hőmérséklet illetve részecskeszám szerinti deriváltjából származtatjuk,

$$\begin{aligned}-S &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} = -k_B \ln Y - k_B T \bar{E} \frac{1}{k_B T^2} - k_B T \bar{V} \frac{p}{k_B T^2} = \frac{G - \bar{E} - p \bar{V}}{T}, \\ \mu &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial \mu N}{\partial N} \right)_{T, p},\end{aligned}$$

a Gibbs-potenciál nyomás szerinti deriváltjára pedig

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = k_B T \bar{V} \frac{1}{k_B T} = \bar{V}.$$

Így a fundamentális egyenlet differenciális alakja

$$dG = -SdT + \bar{V}dp + \mu dN.$$

1.7. Egyensúly feltétele, stabilitás, fluktuációk

1.7.1. Az információs entrópia és a maximális entrópia elve

A különféle sokaságokat jellemző egyensúlyi eloszlások szoros kapcsolatban állnak az ún. *információs entrópiával*. Tekintsünk egy n lehetséges, egymást kölcsönösen kizáró kimenetellel rendelkező kísérletet, ahol az egyes kimenetek általunk is ismert valószínűsége p_1, \dots, p_n ($\sum_{i=1}^n p_i = 1$). A $\{p_i\}$ eloszlást jellemző *információs* (vagy *Shannon-*) *entrópia* definíció szerint

$$S_{\text{inf}} \equiv - \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i.$$

A Shannon-entrópia a hiányzó információ mértéke, és azt írja le, hogy a rendszert megmérve a mérés kimenetének ismeretében mennyi új információhoz jutunk.²⁰ Mivel nem-negatív számok összege, ezért $S_{\text{inf}} \geq 0$, és $S_{\text{inf}} = 0$ pontosan akkor lehet, ha valamely j -re $p_j = 1$, tehát amikor mérés nélkül is tudjuk, hogy a rendszerünk a j -edik állapotban lesz, azaz információnk teljes.

Rögtön észrevehetjük, hogy mikrokanonikus sokaságban, (1.21) alapján

$$S_{\text{inf}} = - \ln \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} = \ln \Omega(E, \delta E),$$

ami a k_B dimenziós skálafaktortól eltekintve megegyezik az (1.22) entrópiával. Ennél többet is mondhatunk: épp a mikrokanonikus (azaz az egyenletes) eloszlás maximalizálja az információs entrópiát. Az információs entrópia másik nevezetes tulajdonsága szerint ugyanis

$$S_{\text{inf}} \leq \ln n,$$

és egyenlőség épp $p_i = 1/n$, tehát egyenletes eloszlás esetében áll fenn. Ennek belátásához vegyük észre, hogy mivel az $1 - x$ függvény érinti a konvex $-\ln x$ függvényt, ezért

$$-\ln x \geq 1 - x,$$

és egyenlőség pontosan $x = 1$ esetén teljesül. Legyen most $\{p_i\}$ és $\{q_i\}$ két eloszlás! Az előző egyenlőtlenséget $x = p_i/q_i$ -ra alkalmazva

$$-\ln \frac{p_i}{q_i} \geq 1 - \frac{p_i}{q_i} \quad \Rightarrow \quad q_i \ln q_i - q_i \ln p_i \geq q_i - p_i.$$

²⁰Az információelméletben általában kettes alapú logaritmussal definiálják az entrópiát.

A jobboldali egyenlőtlenséget felösszegezve kapjuk, hogy

$$-\sum_{i=1}^n q_i \ln q_i \leq -\sum_{i=1}^n q_i \ln p_i,$$

és egyenlőség pontosan akkor áll fenn, ha minden i -re $p_i/q_i = 1$, tehát a két eloszlás megegyezik. Speciálisan $p_i = 1/n$ egyenletes eloszlást választva megkapjuk az információs entrópia felső korlátját:

$$-\sum_{i=1}^n q_i \ln q_i \leq -\sum_{i=1}^n q_i \ln \frac{1}{n} = \ln n \sum_{i=1}^n q_i = \ln n,$$

az egyenlőség feltételéből pedig az következik, hogy S_{inf} pontosan az egyenletes eloszlásnál maximális.

Nyílt sokaságok esetén a megvalósuló egyensúlyi eloszlás megfelelő *kényszerfeltételek* teljesülése mellett maximalizálja S_{inf} -et. Kanonikus sokaság esetén például a p_ν valószínűségek két kényszert elégítenek ki: egyfelől a környezet hőmérséklete rögzíti az $\overline{E} = \sum_\nu p_\nu E_\nu$ átlagenergiát, másfelől az eloszlás $\sum_\nu p_\nu = 1$ normálása is kényszerfeltételt jelent. A kényszereket Lagrange-multiplikátorokkal (λ illetve β) véve figyelembe tehát a maximális információs entrópiához tartozó eloszlás kielégíti a

$$-\sum_\mu p_\mu \ln p_\mu - \beta \left(\sum_\mu p_\mu E_\mu - \overline{E} \right) - \gamma \left(\sum_\mu p_\mu - 1 \right) = \text{extr.}$$

feltételt. Ezt a p_ν valószínűség szerint variálva a szélsőérték feltétele

$$-(\ln p_\nu + 1) - \beta E_\nu - \gamma = 0, \quad \Rightarrow \quad p_\nu \propto e^{-\gamma} e^{-\beta E_\nu}.$$

A γ multiplikátort a normálási feltétellel rögzítve a kanonikus eloszlást kapjuk,

$$p_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu}.$$

Hasonlóan megmutatható, hogy éppen az egyes sokaságokban kapott egyensúlyi eloszlások azok, amelyek a megfelelő kényszerfeltételek mellett maximalizálják az információs entrópiát.

Az előbbiekből kiindulva kvantummechanikai rendszerekre is természetes módon definiálhatunk egy entrópiát, az ún. *Neumann-entrópiát*,

$$S_{\text{vN}} = -k_B \text{Tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = -k_B \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha,$$

ahol most $\{p_\alpha\}$ a rendszer $\hat{\rho}$ sűrűségoperátorának sajátértékeit jelöli. Az egyensúlyi sűrűségmátrixot a Neumann-entrópia minimalizálásával kaphatjuk – megfelelő kényszerek

kielégítése mellett. Így például kanonikus sokaság esetében a $\text{Tr } \hat{\rho} = 1$, illetve $\text{Tr } \hat{\mathcal{H}}\hat{\rho} = \bar{E}$ feltételeket Lagrange-multiplikátorokkal kielégítve kapjuk, hogy

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{\text{Tr } e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}.$$

A Neumann-entrópia érdekes tulajdonsága még, hogy zárt rendszerre időben állandó, hiszen a Neumann-entrópia tetszőleges unitér transzformációra – így az időfejlődésre is – invariáns. Egy rendszer Neumann-entrópiája tehát csak a környezetével való kölcsönhatás következtében növekedhet.

Láttuk, hogy az egyenlő valószínűségek elvéből kiindulva kapott eloszlásaink megegyeznek az információs, illetve a Neumann-entrópia maximális értékéhez tartozó eloszlásokkal. Ez a megfigyelés a statisztikus fizika felépítésének egy alternatív útját kínálja, ahol is posztulátumként a *maximális entrópia elvét* fogalmazzuk meg. Ez az elv kimondja, hogy az egyensúlyt leíró eloszlás maximalizálja $S_{\text{vN}}[\hat{\rho}]$ -t (illetve klasszikus esetben $S_{\text{inf-ét}}$) – az érvényes kényszerek figyelembevételével. Ha ezen az úton indultunk volna el, az egyenlő valószínűségek elve mint következmény adódott volna.

1.7.2. Az egyensúly körüli fluktuációk

Belső változók eloszlása

Tegyük fel, hogy egy mikrokanonikus rendszer állapotát a szokásos makroszkopikus állapothatározók mellett az $\underline{X} \equiv \{X_1, \dots, X_n\}$ belső extenzív változók (*feltételek* vagy *kényszerek*) segítségével is jellemzünk! Gondolhatunk például egy képzeletben rekeszekre osztott rendszerre, ahol kényszerfeltételként megköttjük, hogy az egyes rekeszekben N_i részecske lehet. A belső kényszer mellett elérhető állapotok számát $\Omega(E, N, V; \underline{X}) \equiv \Omega(\underline{X})$ -szel jelölve definiálhatjuk az

$$S(\underline{X}) \equiv k_B \ln \Omega(\underline{X})$$

feltételes entrópiát. A kényszer teljesülésének valószínűsége az egyenlő valószínűségek elve szerint arányos a kényszert kielégítő állapotok számával, így

$$p(\underline{X}) = \frac{\Omega(\underline{X})}{\sum_{\underline{X}'} \Omega(\underline{X}')} \propto e^{\frac{1}{k_B} S(\underline{X})}.$$

A legvalószínűbb $\tilde{\underline{X}}$ paraméterkészlet tehát egyben a feltételes entrópiát is maximalizálja. Bevezetve a maximális valószínűségű értékhez viszonyított $\Delta S(\underline{X}) = S(\underline{X}) - S(\tilde{\underline{X}})$ entrópieeltérést, a $p(\underline{X})$ valószínűséget a következőképpen is felírhatjuk:

$$p(\underline{X}) = \frac{e^{\frac{1}{k_B} \Delta S(\underline{X})}}{\sum_{\underline{X}} e^{\frac{1}{k_B} \Delta S(\underline{X})}}.$$

Az előbbi gondolatmenet általánosítható nyílt rendszerekre is. Kanonikus sokaság esetén definiálhatjuk az

$$e^{-\beta F(\underline{X})} = \sum_{\{\nu|\underline{X}\}} e^{-\beta E_\nu}$$

összefüggés segítségével az $F(\underline{X})$ feltételes szabadenergiát, mely egyszerűen a belső változók rögzítése mellett meghatározott szabadenergia. Ekkor az \underline{X} „kényszer” teljesülésének valószínűsége nyilván

$$p(\underline{X}) = \sum_{\{\nu|\underline{X}\}} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu} = \frac{e^{-\beta F(\underline{X})}}{\sum_{\underline{X}} e^{-\beta F(\underline{X})}}.$$

Az \underline{X} változók maximális valószínűségű $\tilde{\underline{X}}$ értéke tehát ebben az esetben a feltételes szabadenergia minimumának felel meg. Az eloszlás ebben az esetben is kifejezhető a szabadenergia minimumtól való eltérésének függvényeként,

$$p(\underline{X}) \propto e^{-\beta(F(\underline{X})-F(\tilde{\underline{X}}))}.$$

Teljesen analóg érveléssel adódik, hogy nagykanonikus sokaságban

$$p(\underline{X}) \propto e^{-\beta(\Phi(\underline{X})-\Phi(\tilde{\underline{X}}))}$$

és a nagykanonikus potenciál minimuma maximalizálja az eloszlást, TPN-sokaságban pedig

$$p(\underline{X}) \propto e^{-\beta(G(\underline{X})-G(\tilde{\underline{X}}))},$$

és egyensúlyban a G szabadentalpia minimális.

Belső változók fluktuációja

Láttuk, hogy a különféle sokaságokban a termodinamikai egyensúly stabilitása egyes fizikai mennyiségekre (pl. hőkapacitás, kompresszibilitás) feltételeket rótt ki, melyek minden esetben valamilyen fizikai mennyiség fluktuációjával voltak kapcsolatban. Ebben az alfejezetben most általánosan vizsgáljuk egy rendszer \underline{X} belső változóinak fluktuációit az ún. *Einstein-módszer* segítségével. Az imént láttuk, hogy annak valószínűsége, hogy egy mikrokanonikus rendszer belső változói az $\underline{X} = \{X_1, \dots, X_n\}$ értékeket veszik fel ,

$$p(\underline{X}) \propto e^{\frac{1}{k_B} S(\underline{X})} \propto e^{\frac{1}{k_B} (S(\underline{X})-S(\tilde{\underline{X}}))},$$

ahol a legvalószínűbb \tilde{X}_i értékeket az $S(\underline{X})$ feltételes entrópia maximuma határozza meg. Ekörül \underline{X} -ben másodrendig sorfejtve (a lineáris tag S szélsőértéke miatt eltűnik)

$$S(\underline{X}) \approx S(\tilde{\underline{X}}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (X_i - \tilde{X}_i) \left. \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{\tilde{\underline{X}}} (X_j - \tilde{X}_j). \quad (1.48)$$

Bevezetve tehát az $x_i = X_i - \tilde{X}_i$ centrált változókat, ebben a közelítésben egy n -dimenziós normális eloszlást kapunk,

$$p(\underline{X}) = \sqrt{\frac{\det \underline{g}}{(2\pi)^n}} e^{-\frac{1}{2} \underline{x} \underline{g} \underline{x}},$$

ahol bevezettük a

$$g_{ij} = -\frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{\tilde{\underline{X}}} \quad (1.49)$$

mátrixot. A \underline{g} mátrix a Young-tétel következtében szimmetrikus, másfelől pozitív szemidefinit, hiszen $S(\underline{X})$ maximális $\tilde{\underline{X}}$ -ben. A többdimenziós normális eloszlás tulajdonságaiból következik, hogy

$$\langle x_i \cdot x_j \rangle = (\underline{g}^{-1})_{ij} = - \left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial X \partial X} \right)_{ij}^{-1},$$

azaz \underline{g} nem más, mint az eloszlás inverz kovariancia-mátrixa.

Az eddigiekben feltettük, hogy az X_i változók extenzívek. Bizonyos feltételek mellett tudjuk azonban értelmezni intenzív változók fluktuációit is. Ha például egy alrendszerünk elegendően gyenge termikus kölcsönhatásban van a környezetével, és a környezettel való energiacsere időskálája jóval hosszabb, mint a rendszer lokális egyensúlyának eléréséhez szükséges időskála, akkor a rendszer energiája ugyan fluktuál, azonban minden pillanatban termikus egyensúlyban van, és így értelmezhető a hőmérséklete. Ez a hőmérséklet szintén fluktuál időben.

Ennek illusztrálására legyen most $\underline{X} = (E, V)$, azaz egy (környezeténél sokkal kisebb) alrendszer energiája és térfogata! A teljes rendszer entrópiája az alrendszer S_A és a környezet S_K entrópiájának összege,

$$S(E, V) = S_A(E, V) + S_K(E_T - E, V_T - V).$$

Amennyiben a környezet elegendően nagy, úgy a teljes entrópia másodrendű deriváltjában csak $S_A(E, V)$ ad járulékot,²¹

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial E^2} \Delta E^2 + 2 \frac{\partial^2 S_A}{\partial E \partial V} \Delta E \Delta V + \frac{\partial^2 S_A}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) + \dots$$

²¹Az elsőrendű derivált \tilde{V} és \tilde{E} értékét határozza meg.

Észrevéve a vezető rendben érvényes

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{\partial S_A}{\partial E}\right) &\approx \frac{\partial^2 S_A}{\partial E^2}\Delta E + \frac{\partial^2 S_A}{\partial E\partial V}\Delta V, \\ \Delta\left(\frac{\partial S_A}{\partial V}\right) &\approx \frac{\partial^2 S_A}{\partial V^2}\Delta V + \frac{\partial^2 S_A}{\partial E\partial V}\Delta E\end{aligned}$$

összefüggéseket,

$$\Delta S \approx \frac{1}{2} \left(\Delta E \cdot \Delta\left(\frac{\partial S_A}{\partial E}\right) + \Delta V \cdot \Delta\left(\frac{\partial S_A}{\partial V}\right) \right).$$

Másrészt

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{\partial S_A}{\partial E}\right) &= \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \approx -\frac{1}{T^2}\Delta T, \\ \Delta\left(\frac{\partial S_A}{\partial V}\right) &= \Delta\left(\frac{p}{T}\right) \approx \frac{1}{T}\Delta p - \frac{p}{T^2}\Delta T\end{aligned}$$

az alrendszer hőmérsékletével és nyomásával, így

$$\begin{aligned}\Delta S &\approx \frac{1}{2} \left(-\Delta T \frac{1}{T^2} \underbrace{(\Delta E + p\Delta V)}_{T\Delta S_A} + \frac{1}{T}\Delta p\Delta V \right) \\ &\approx -\frac{1}{2T} (\Delta T \Delta S_A - \Delta p \Delta V),\end{aligned}$$

amiből

$$p(\Delta S) \propto e^{-\frac{1}{2k_B T}(\Delta T \Delta S_A - \Delta p \Delta V)}.$$

Az entrópiában szereplő négyféle mennyiség fluktuációja nem független egymástól: a rendszerünkben az energia és a térfogat fluktuációját engedjük meg, így a négy mennyiségből csak két független választható, a másik kettő ezek függvényeként áll elő. Tartsuk meg például a hőmérsékletet és a térfogatot változóként! Ekkor

$$\begin{aligned}\Delta S_A &\approx \left(\frac{\partial S_A}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V}\right)_T \Delta V, \\ \Delta p &\approx \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V.\end{aligned}$$

Felhasználva még a szabadenergiából származtatható

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Maxwell-relációt,

$$\begin{aligned}\Delta S &\approx -\frac{1}{2T} (\Delta T \Delta S_A - \Delta p \Delta V) \approx -\frac{1}{2T} \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \\ &\approx -\frac{1}{2} \left[\frac{C_V}{T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{TV\kappa_T} (\Delta V)^2 \right].\end{aligned}$$

Tehát a hőmérséklet és a térfogat fluktuációi korrelálatlanok, hiszen a \underline{g} mátrix diagonális, elemei pedig

$$g_{TT} = \frac{1}{k_B} \frac{C_V}{T^2}, \quad g_{VV} = \frac{1}{k_B} \frac{1}{TV\kappa_T}.$$

Ebből rögtön adódnak a fluktuációk négyzetes várható értékei,

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{C_V}, \quad \langle \Delta V^2 \rangle = k_B TV\kappa_T, \quad \langle \Delta T \Delta V \rangle = 0.$$

Az utóbbi eredmény korántsem triviális, ugyanis például $\langle \Delta E \Delta V \rangle \neq 0$.

1.7.3. Korrelációk és válaszfüggvények

Természetes általánosítása vizsgálatainknak, hogy homogén egyensúlyi fluktuációk után helyfüggő fluktuációkat írjunk le. Legyen X egy extenzív változó (pl. energia, mágneszettség, részecskeszám stb.)! Legyen $x(\mathbf{r})$ az X lokális sűrűsége, ekkor

$$X = \int x(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Az x mennyiséghez tartozó *korrelációs függvény* definíció szerint

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

ahol $\langle \cdot \rangle$ valamilyen egyensúlyi sokaságátlagot jelent. Homogén rendszerben

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

A korrelációs függvény egyik hasznos tulajdonsága, hogy

$$\begin{aligned}\int C(\mathbf{r}) d^3r &= \frac{1}{V} \iint \langle (x(\mathbf{r}) - \bar{x}) (x(\mathbf{r}') - \bar{x}) \rangle d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{V} \langle (X - \bar{X}) (X - \bar{X}) \rangle = \frac{1}{V} \overline{(\Delta X)^2}.\end{aligned}\tag{1.50}$$

Az egyensúly körüli spontán fluktuációk kapcsolatba hozhatóak a rendszer külső perturbációra adott válaszával. Kapcsoljunk olyan (kicsi) \mathcal{F} külső „erőt” a rendszerre, mely a rendszer valamely X változójára hat. Gondolhatunk például egy az \mathcal{F} szerepét játszó külső \mathbf{B} mágneses térre, ami az \mathbf{M} mágneses momentumhoz csatolódik. Ekkor a rendszer energiája (Hamilton-függvénye) a következőképp módosul,

$$\mathcal{H}_0 \rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - X\mathcal{F}.$$

Tegyük most fel, hogy kezdetben a rendszer egyensúlyban van egy T hőmérsékletű hő-tartállyal, majd a perturbáció bekapcsolása után ismét egyensúlyba kerül, és eközben X kezdeti \bar{X}_0 átlaga $\bar{X}_{\mathcal{F}}$ -re változik! Feltéve, hogy mind \mathcal{F} , mind pedig $\delta\bar{X} \equiv \bar{X}_{\mathcal{F}} - \bar{X}_0$ kicsik, továbbá, hogy $\bar{X}_{\mathcal{F}}$ sima függvénye \mathcal{F} -nek,

$$\delta\bar{X} = \chi\mathcal{F} + \dots,$$

ahol definiáltuk a χ statikus *általánosított szuszceptibilitást*,

$$\chi = \left. \frac{\partial \bar{X}_{\mathcal{F}}}{\partial \mathcal{F}} \right|_{\mathcal{F}=0}.$$

A *lineáris válaszelméletben* χ -t az X változó egyensúlyi fluktuációival fejezzük ki. Az egyszerűség kedvéért most korlátozódjunk egy klasszikus statisztikus fizikai rendszerre! Ekkor, Σ -val jelölve az összes szabadsági fokra való összegzést, a szuszceptibilitás definíciójából következik, hogy

$$\begin{aligned} \chi &= \left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}} \frac{\sum X e^{-\beta\mathcal{H}_0 + \beta X\mathcal{F}}}{\sum e^{-\beta\mathcal{H}_0 + \beta X\mathcal{F}}} \right|_{\mathcal{F}=0} \\ &= \beta \left. \frac{\sum X^2 e^{-\beta\mathcal{H}_0 + \beta X\mathcal{F}}}{\sum e^{-\beta\mathcal{H}_0 + \beta X\mathcal{F}}} \right|_{\mathcal{F}=0} - \beta \left(\frac{\sum X e^{-\beta\mathcal{H}_0 + \beta X\mathcal{F}}}{\sum e^{-\beta\mathcal{H}_0 + \beta X\mathcal{F}}} \right)^2 \bigg|_{\mathcal{F}=0}. \end{aligned}$$

Bevezetve egy Y mennyiség perturbálatlan rendszerben vett

$$\langle Y \rangle_0 \equiv \frac{\sum Y e^{-\beta\mathcal{H}_0}}{\sum e^{-\beta\mathcal{H}_0}}$$

átlagát, a szuszceptibilitás tehát a következő alakot ölti:

$$\chi = \beta (\langle X^2 \rangle_0 - \langle X \rangle_0^2) = \beta \langle (\Delta X)^2 \rangle_0.$$

Ebben a kifejezésben csak \mathcal{H}_0 -al vett átlagok szerepelnek, tehát a rendszer külső hatásra adott statikus lineáris válasza a perturbálatlan rendszerről szolgáltat információt. A fenti formalizmus kvantumosan is általánosítható, általában azonban a $\hat{\mathcal{H}}_0$ és \hat{X} operátorok nem kommutálnak egymással, és ezért a kapott összefüggés összetettebb (lásd az 5.3.1. fejezetet).

Összekapcsolva az (1.50) összefüggéssel, a szuszeptibilitást kifejezhetjük a korrelációs függvény segítségével is:

$$\chi = \beta \overline{(\Delta X)^2} = \frac{V}{k_B T} \int C(\mathbf{r}) d^3 r = \frac{V}{k_B T} \tilde{C}(\mathbf{k} = 0),$$

ahol $\tilde{C}(\mathbf{k})$ a korrelációs függvény Fourier-transzformáltját jelöli:

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) = \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} C(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$

A rendszer kis, homogén külső terekre adott válaszát tehát a nagy hullámhosszú, tér nélküli fluktuációk határozzák meg.

A külső térhez csatolódótól eltérő mennyiség változását követve *kereszteffektusokat* is vizsgálhatunk. Ennek megfelelően definiálhatjuk a χ_{YX} szuszeptibilitást, és összekapcsolhatjuk ezt az X és Y mennyiségek korrelációival:

$$\begin{aligned} \chi_{YX} &\equiv \left. \frac{\partial \bar{Y}}{\partial \mathcal{F}} \right|_{\mathcal{F}=0} = \beta (\langle YX \rangle_0 - \langle Y \rangle_0 \langle X \rangle_0) = \beta \langle \Delta X \Delta Y \rangle_0, \\ \chi_{YX} &= V\beta \tilde{C}_{YX}(\mathbf{k} = 0). \end{aligned}$$

A leírás kiterjeszthető $\mathcal{F}(\mathbf{r})$ helyfüggő perturbáló tér esetére is. A lineáris válaszelmélet berkein belül maradv, ilyenkor $\mathcal{F}(\mathbf{r})$ -et és $X(\mathbf{r})$ várható értékének megváltozását egy integráltranszformáció kapcsolja össze,

$$\delta \bar{X}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{F}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \quad (1.51)$$

melynek magfüggvénye (kernelje) a szuszeptibilitás. Homogén rendszerek esetében a szuszeptibilitás $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ függvénye, ilyenkor az (1.51) összefüggés jobb oldala egy konvolúció. Ekkor a válasz kifejezhető a $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ és $\tilde{\mathcal{F}}(\mathbf{k})$ Fourier-transzformáltakkal:

$$\delta \bar{X}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{F}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3 \mathbf{k},$$

magára a szuszeptibilitásra pedig

$$\chi(\mathbf{k}) = V\beta \tilde{C}(\mathbf{k}).$$

Mágneses rendszerek esetében ($X \leftrightarrow M$ illetve $\mathcal{F} \leftrightarrow B$) az általánosított szuszeptibilitás egyszerűen a mágneses szuszeptibilitás, mely a mágnesezettség fluktuációival illetve a mágnesezettség autokorrelációs függvényével kapcsolható össze:

$$\chi = \left. \frac{\partial \bar{M}}{\partial B} \right|_{B=0} = \overline{(\Delta M)^2} = \beta V \int C_{MM}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$

1.7.4. Sűrűségfluktuációk és szórás kísérletek

A korrelációs függvények szórási kísérletek segítségével közvetlenül is kimérhetők. Példaként tekintsük a sűrűségfluktuációkat egy nagykanonikus sokaság segítségével leírt rendszerben! A részecskék egy adott konfigurációjában a részecskesűrűség Dirac-delták összege:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}),$$

ahol \mathbf{R}_i a i . részecske helyét jelöli. Az $n(\mathbf{r})$ átlagos részecskeszám ennek átlaga,

$$n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \right\rangle,$$

ahol most $\langle \cdot \rangle$ a sokaságátlagot jelöli. Ennek segítségével kifejezhetjük az egy adott V térfogatban lévő átlagos részecskeszámot:

$$\bar{N} = \int_V n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

A sűrűség korrelációs függvénye definíció szerint

$$C_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle.$$

Behelyettesítve ide $\rho(\mathbf{r})$ fenti alakját, ezt a következő alakban írhatjuk fel:

$$C_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}),$$

ahol az utolsó tagban leválasztottuk az azonos részecskék járulékát, és bevezettük a különböző részecskék sűrűség-sűrűség korrelációs függvényét,

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}') \right\rangle \equiv n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

A jobb oldal utolsó egyenlete definiálja a $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ *párkorrelációs függvényt*. Ez a függvény egyszerű jelentéssel bír: $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'$ annak a valószínűsége, hogy a $d^3\mathbf{r}'$ infinitezimális térfogatban egy részecske legyen, feltéve, hogy az \mathbf{r} pontban már van egy részecske.

Homogén rendszerben $n(\mathbf{r}) = \bar{n}$ független a helykoordinátától, és C_n , $n^{(2)}$, illetve g csak a koordináták különbségének függvényei. Ekkor

$$C_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \bar{n}^2 (g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{n}.$$

Felhasználva a

$$\overline{\Delta N^2} = \iint_V C_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'$$

azonosságot, valamint, hogy $\overline{\Delta N^2} = V\bar{n}^2 k_B T \kappa_T$, a következő azonosságot kapjuk:

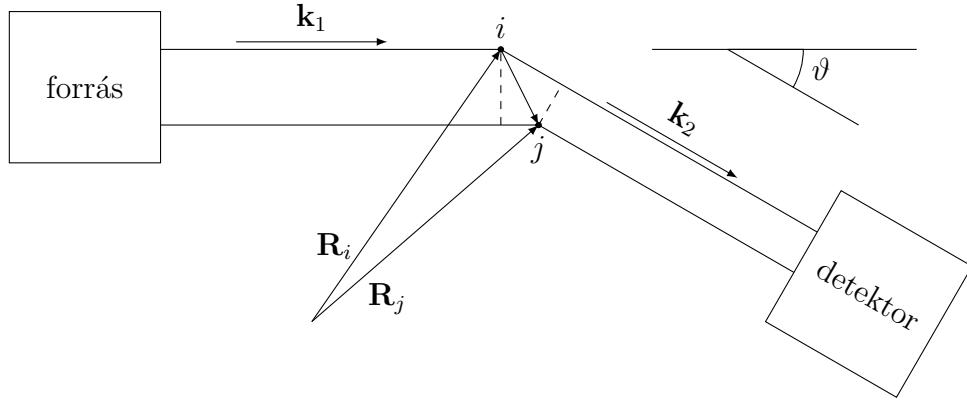
$$k_B T \kappa_T = \int (g(\mathbf{r}) - 1) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{\bar{n}}. \quad (1.52)$$

Ez az ún. *kompresszibilitási egyenlet*, mely szoros kapcsolatot teremt a párkorrelációs függvény és a kompresszibilitás között. Bevezetve az $F(\mathbf{k})$ úgynevezett *statikus szerkezeti faktort*,

$$F(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{\bar{n}} \tilde{C}_n(\mathbf{k}) = \bar{n} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} [g(\mathbf{r}) - 1] d^3\mathbf{r} + 1,$$

amiből következik, hogy

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



1.23. ábra. Szórás kísérlet sematikus elrendezése.

A statikus szerkezeti faktor közvetlen kapcsolatban van a szórás kísérletek során mért szórás hatáskeresztmetszettel. Ennek belátásához használjunk az egyszerűség kedvéért kanonikus sokaságot, és C_n translációinvarianciáját kihasználva fejezzük ki a szerkezeti

faktort a következőképpen:

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{k}) &= \frac{1}{n} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} C_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{n} \frac{1}{V} \iint e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} C_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{N} \iint e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \left(\sum_{i,j} \langle \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}') \rangle - n^2 \right) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \rangle - n (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \right|^2 \right\rangle - n (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}). \quad (1.53)
\end{aligned}$$

Amint most megmutatjuk, az utolsó egyenletben szereplő $\left| \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \right|^2$ mennyiség viszont közvetlenül mérhető elasztikus szórás kísérletekben, rugalmas röntgen- illetve neutrondiffrakció segítségével. Egy ilyen szórás kísérlet sematikus elrendezését szemlélteti az 1.23. ábra. Egy távoli, \mathbf{r} pozícióban lévő forrásból koherens, \mathbf{k}_1 hullámszámú részecskék (fotonok, neutronok, vagy elektronok) szóródnak az $\{\mathbf{R}_i\}$ pozíciókban lévő atomokon (részecskéken), majd a szórt részecskéket egy szintén távoli, \mathbf{r}' pozícióban lévő detektorral detektáljuk. A detektor elhelyezésével szabályozható, hogy milyen \mathbf{k}_2 irányba szórt sugárzást mérünk, rugalmas szórás esetén pedig a hullámszám hossza nem változik, $|\mathbf{k}_2| = |\mathbf{k}_1|$. A két hullámszámvektor által bezárt szög (azaz a szórt nyaláb eltérése a direkt nyaláb irányától) a ϑ *szórási szög*.

Ekkor egy a forrásból érkező, a j -edik atomon szóródó részecske valószínűségi amplitúdója a detektornál arányos $e^{i\mathbf{k}_1(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})} f(\theta) e^{i\mathbf{k}_2(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j)}$ -vel, ahol $f(\theta)$ az atomon való szórás szórási amplitúdója. Koherens szórás esetén azonban az egyes atomokon való szórási folyamatok interferálnak egymással, és így a detektorba érkezés teljes valószínűségi amplitúdója

$$A_{\mathbf{k}} \propto e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{r}} \left(\sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} f(\theta) \right) e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}'},$$

ahol bevezettük a $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ *szórási vektort*. A detektálás valószínűsége ennek megfelelően $P(\theta) \propto |A_{\mathbf{k}}|^2$, a szórási hatáskeresztmetszet pedig

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vartheta) = \left| f(\vartheta) \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \right|^2 = \frac{d\sigma_0}{d\Omega}(\vartheta) \left| \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \right|^2,$$

ahol felhasználtuk, hogy az egyetlen atomon való szórás differenciális hatáskeresztmetszete $\frac{d\sigma_0}{d\Omega}(\vartheta) = |f_0(\vartheta)|^2$. Így az (1.53) egyenlet szerint – a direkt nyaláb járulékától, azaz $\mathbf{k} = 0$ -tól eltekintve – a szórási hatáskeresztmetszet közvetlenül a statikus szerkezeti faktorról arányos,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vartheta) = \frac{d\sigma_0}{d\Omega}(\vartheta) \overline{N} F(\mathbf{k}).$$

Szórás kísérletekkel így a statikus szerkezeti faktor, azaz a párkorrelációs függvény Fourier-transzformáltja közvetlenül mérhető.

2. fejezet

Ideális gázok

2.1. Kvantumstatisztikák és a klasszikus átmenet

2.1.1. Bozonok és fermionok

Ideális gáznak nevezzük egy rendszert, ha benne a részecskék közötti kölcsönhatás elhanyagolható. Ilyenkor a rendszert leíró Hamilton-operátor felírható

$$\hat{\mathcal{H}}^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}^{(1)}(i)$$

alakban egyrészecske-operátorok összegeként, ahol pl.

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)}(1) = \frac{\hat{p}_1^2}{2m}.$$

Spint is figyelembe véve, ha $\varphi_\nu(\mathbf{x}, \sigma)$ a $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ sajátfüggvénye (ν pedig összetett kvantumszám, pl. $\nu = \{k_x, k_y, k_z, \sigma_z\}$),

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)} |\varphi_\nu\rangle = \varepsilon_\nu |\varphi_\nu\rangle,$$

akkor a Hamilton-operátor szeparáltsága révén $\hat{\mathcal{H}}^{(N)}$ sajátfüggvénye előáll az egyrészecske-sajátfüggvények szorzataként,

$$\hat{\mathcal{H}}^{(N)} |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{\nu_i} \right) |\varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \cdots \varphi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N, \sigma_N)\rangle. \quad (2.1)$$

Ez a szorzat hullámfüggvény tehát sajátfüggvénye $\hat{\mathcal{H}}^{(N)}$ -nek, viszont megkülönböztethető részecskéket ír le. A kvantummechanika egyik alapelve azonban, hogy az azonos fizikai részecskék megkülönböztethetetlenek. Ennek megfelelően a (2.1) egyenletben

szereplő szorzat hullámfüggvényt szimmetrizálni vagy antiszimmetrizálni kell attól függően, hogy bozonokat vagy fermionokat akarunk leírni.¹ Az így kapott sokrészecske-hullámfüggvény jóval több információt hordoz, mint amennyire általában szükségünk van: egy fázistól eltekintve egyértelműen meghatározott, amennyiben megadjuk, hogy az egyes ν egyrészecske-állapotokban hány részecske tartózkodik, azaz megadjuk az n_ν *betöltési számokat*). A Pauli-elv értelmében bármely ν fermion egyrészecske-állapot betöltése legfeljebb $n_\nu = 1$ lehet, bozonokra viszont nincs ilyen megkötés.

Számos fizikai mennyiség kifejezhető közvetlenül a betöltési számok segítségével. Az $\{n_\nu\} = \{n_1, n_2, \dots\}$ betöltési számok által meghatározott mikroállapotban a részecskék száma például

$$\sum_{\nu} n_{\nu} = N,$$

az állapot energiája pedig a (2.1) Schrödinger-egyenlet értelmében

$$E = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} n_{\nu},$$

ahol a ν -re vett összegzés végigfut az egyrészecske Hamilton-operátor sajátállapotain.

A statisztikus leírás alapja az átlagos betöltési számok eloszlásának meghatározása adott körülmények között. Nagykanonikus sokaság esetén az állapotösszeg

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_{\substack{\{n_{\nu}\} \\ \sum_{\nu} n_{\nu} = N}} e^{-\beta \sum_{\nu} n_{\nu} \varepsilon_{\nu}} = \sum_{\{n_{\nu}\}} e^{-\beta \sum_{\nu} n_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu)} \\ &= \sum_{\{n_{\nu}\}} \prod_{\nu} e^{-\beta n_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu)} = \prod_{\nu} \sum_{n_{\nu}=0}^{n_{\max}} e^{-\beta n_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu)}, \end{aligned}$$

ahol felhasználtuk a $\sum_{\alpha, \beta} a(\alpha) b(\beta) = (\sum_{\alpha} a(\alpha)) (\sum_{\beta} b(\beta))$ azonosságot. Az állapotösszeg tehát szorzat alakban írható fel,

$$Z = \prod_{\nu} \mathcal{Z}_{\nu}; \quad \mathcal{Z}_{\nu} = \sum_{n_{\nu}=0}^{n_{\max}} e^{-\beta n_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu)},$$

ahol \mathcal{Z}_{ν} a ν egyrészecske-állapotban lévő részecskék állapotösszege. A különböző egyrészecske-állapotok tehát egymástól független részrendszerként viselkednek. Az összegzések felső határát megadó n_{\max} érték a részecskék fajtájától függ: fermionokra $n_{\max} = 1$, bozonok esetén viszont végtelen szummákról van szó. Ennek megfelelően

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\nu}^F &= 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}, \\ \mathcal{Z}_{\nu}^B &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(\varepsilon_{\nu} - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}}. \end{aligned}$$

¹A fermion hullámfüggvény antiszimmetriájának következménye a *Pauli-féle kizárási elv*.

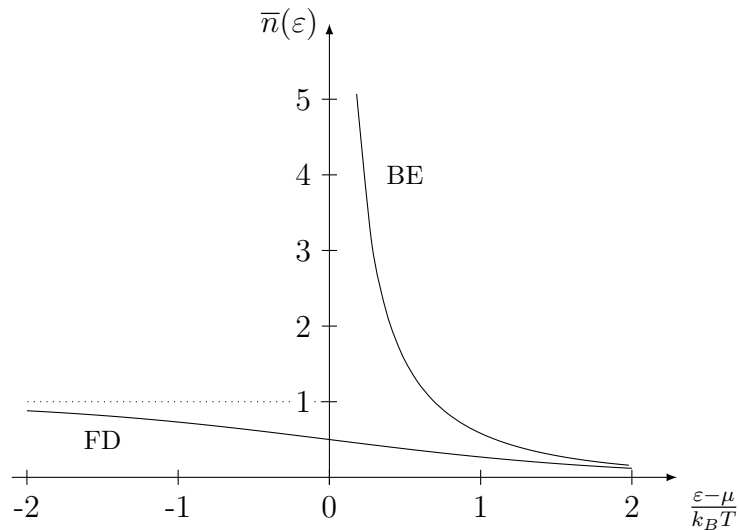
Bozonok esetén a megjelenő mértani sor csak akkor lesz konvergens, ha $\mu < \varepsilon_\nu$, ami $\varepsilon_0 = 0$ alapállapot energiát feltételezve a $\mu < 0$ megkötést rója ki. A nagykanonikus potenciál

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z} = \mp k_B T \sum_{\nu} \ln (1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}),$$

ahol a továbbiak jelölésével összhangban a felső előjelek a fermionokra, az alsók a bozonokra vonatkoznak. Felhasználva az $\bar{n}_\nu = \partial_{\beta\mu} \ln \mathcal{Z}_\nu$ azonosságot, az átlagos betöltési számokra a következőket kapjuk:

$$\bar{n}_\nu^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} + 1} \equiv f(\varepsilon_\nu); \quad \bar{n}_\nu^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} - 1} \equiv n(\varepsilon_\nu), \quad (2.2)$$

ahol $f(\varepsilon)$ a *Fermi-függvényt*, $n(\varepsilon)$ pedig a *Bose-függvényt* jelöli. Az egyes (független) egyrészecske-állapotok egyensúlyi betöltése tehát a *Fermi-Dirac-statisztikát* illetve a *Bose-Einstein-statisztikát* követi. Az $n(\varepsilon)$ illetve $f(\varepsilon)$ betöltési számok lefutását szemlélteti a 2.1. ábra. Látjuk, hogy a szabad bozonokra $n(\varepsilon \rightarrow \mu)$ divergál, tehát $\varepsilon > \mu$ minden energiára teljesül.²



2.1. ábra. A Fermi-Dirac- (FD) és a Bose-Einstein-statisztika (BE) betöltési számai.

Az átlagos betöltésekkel közvetlenül is kifejezhető a nagykanonikus potenciál,

$$\Phi = \pm k_B T \sum_{\nu} \ln \left(\frac{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \pm 1} \right) = \pm k_B T \sum_{\nu} \ln (1 \mp \bar{n}_\nu). \quad (2.3)$$

²Kölcsönható esetben a kémiai potenciál lehet 0-nál nagyobb.

Az átlagos energiát és részecskeszámot a hőmérséklet és a kémiai potenciál rögzítik,³

$$\bar{N} = \bar{N}(T, \mu) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\nu} \bar{n}_{\nu}, \quad (2.4)$$

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \bar{n}_{\nu}. \quad (2.5)$$

2.1.2. Kapcsolat a részletes egyensúly elvével

Az egyensúlyi kvantumstatisztikák a részletes egyensúly elvéből is származtathatóak gyenge kölcsönhatást feltételezve. Ennek szemléltetéséhez tekintsünk egy kétrészecskés szórási folyamatot egy ideális fermionikus rendszerben! Az i kezdeti (initial) állapotban az egyrészecske-energiák ε_1 és ε_2 , az f végállapotban (final) pedig $\varepsilon_{1'}$ és $\varepsilon_{2'}$. A részletes egyensúly értelmében a két állapot közötti átmenetek rátáira teljesül

$$P_{i \rightarrow f} = P_{f \rightarrow i},$$

vagyis a direkt és inverz elemi folyamatok egyensúlyt tartanak egymással (2.2. ábra).

Legyen $\tilde{f}(i)$ annak a valószínűsége, hogy az i -edik állapot betöltött! Ekkor annak valószínűsége, hogy mind az ε_1 , mind pedig az ε_2 állapotban van részecske, $\tilde{f}(1) \tilde{f}(2)$. Az átmenet azonban csak abban az esetben történhet meg, ha a végállapot az ütközés előtt betöltetlen (Pauli-elv). Ez utóbbi valószínűsége $(1 - \tilde{f}(1'))(1 - \tilde{f}(2'))$. A teljes átmeneti ráta így

$$P_{i \rightarrow f} \propto W_{12 \rightarrow 1'2'} \tilde{f}(1) \tilde{f}(2) (1 - \tilde{f}(1')) (1 - \tilde{f}(2')),$$

ahol $W_{12 \rightarrow 1'2'}$ a kvantummechanikai átmenetet jellemző, időegységre jutó átmeneti valószínűség. Az inverz reakcióra hasonlóan kapjuk, hogy

$$P_{f \rightarrow i} \propto W_{1'2' \rightarrow 12} \tilde{f}(1') \tilde{f}(2') (1 - \tilde{f}(1)) (1 - \tilde{f}(2)).$$

Ugyanakkor a mikroszkopikus reverzibilitás (időtükrozási invariancia) következményeképp $W_{12 \rightarrow 1'2'} = W_{1'2' \rightarrow 12}$. Egyensúlyban tehát a két átmeneti ráta egyenlőségéből

$$\frac{1 - \tilde{f}(1)}{\tilde{f}(1)} \frac{1 - \tilde{f}(2)}{\tilde{f}(2)} = \frac{1 - \tilde{f}(1')}{\tilde{f}(1')} \frac{1 - \tilde{f}(2')}{\tilde{f}(2')}$$

következik minden olyan állapotpárosra, ahol $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_{1'} + \varepsilon_{2'} = E_i = E_f$. Bevezetve tehát a $g \equiv (1 - \tilde{f})(\tilde{f})$ jelölést,

$$g(\varepsilon_1) g(E_i - \varepsilon_1) = \text{const.}$$

³Ezeket az egyenleteket természetesen úgy is lehet értelmezni, hogy az átlagos energia és részecskeszám határozza meg β -t és μ -t.

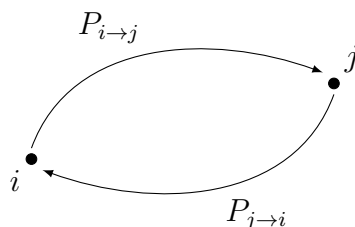
minden ε_1 energiára. Ennek a függvényegyenletnek megoldásai $g(\varepsilon) = C e^{\tilde{\beta}} = e^{\tilde{\beta}\varepsilon - \tilde{\gamma}}$ alakúak. Kifejezve ebből az \tilde{f} betöltési számot kapjuk, hogy

$$\tilde{f} = \frac{1}{g(\varepsilon) + 1} = \frac{1}{\exp[\tilde{\beta}(\varepsilon - \tilde{\mu})] + 1},$$

tehát \tilde{f} a Fermi-függvény. Bozonok esetében a kvantumkorrelációk eltérő természete miatt

$$P_{i \rightarrow f} \propto \tilde{n}(1) \tilde{n}(2) (1 + \tilde{n}(1')) (1 + \tilde{n}(2')),$$

amiből az előbbiekhöz hasonlóan az \tilde{n} betöltési számra a Bose-függvény adódik.



2.2. ábra. Egyensúlyban a direkt és az inverz folyamatok egymással is egyensúlyban vannak (részletes egyensúly).

2.1.3. Szabad kvantumgáz, állapotsűrűség

Alkalmazzuk most a 2.1.1. fejezetben tanultakat szabad, ideális kvantumgázokra! Ekkor az egyrészecske Hamilton-operátor

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m},$$

az egyrészecske-állapotok hullámfüggvénye pedig $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) \sim e^{i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar}$. Részecskék S spinjét is figyelembe véve a sajátállapotokat a $\nu = (\mathbf{p}, s)$ mennyiség indexeli, ahol az s spinkvantumszám $g = 2S + 1$ különböző értéket vehet fel.

Az \bar{E} átlagenergia illetve a Φ nagykanonikus potenciál és a részecskeszám meghatározásához a (2.3), (2.4) és (2.5) egyenletekben összegeznünk kell az egyrészecske-sajátállapotokra. Az impulzusokra való összegzést a $V \rightarrow \infty$ limeszben átírhatjuk impulzus- illetve energiatérbeli integrálökká. Az egyszerűség kedvéért vizsgáljunk téglalatest alakú dobozba zárt részecskéket! Periodikus határfeltétel mellett az x irányú impulzus lehetséges értékei

$$p_x = \frac{2\pi}{L_x} \hbar n_x = \frac{h}{L_x} n_x,$$

ahol L_x a rendszer x irányú kiterjedése, n_x pedig pozitív egész szám. Az impulzus-sajátértékek távolsága így $\Delta p_x = h/L_x$. A $V \rightarrow \infty$ határesetben tehát közelíthetjük az impulzusösszegeket a következőképpen:

$$\sum_{\nu} \cdots \equiv \sum_s \sum_{p_x, p_y, p_z} \cdots \equiv \sum_s \frac{1}{\Delta^3 p} \sum_{p_x, p_y, p_z} \Delta^3 p \cdots,$$

ahol $\Delta^3 p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3/V$ az összegzési pontokhoz rendelt impulzustérfogat. A folytonos határesetben tehát

$$\sum_{\nu} \rightarrow \sum_s \frac{V}{h^3} \int d^3 p.$$

Amennyiben a Hamilton-operátor spinfüggetlen, az s -re történő összegzés csak egy g faktort (*spindegenerációt*) eredményez. Továbbá, ha az integrandus csak az ε egyrészecske-energiától függ, akkor változócserével áttérhetünk energia szerinti integrálra. Ehhez bevezetjük a $\rho(\varepsilon)$ *egyrészecske-állapotsűrűséget*,

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

Felhasználva a szabad részecskék $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ diszperzióját, így

$$\rho(\varepsilon) = g \frac{V}{h^3} 4\pi \sqrt{2m^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon} \propto \sqrt{\varepsilon} \quad (2.6)$$

adódik.⁴ Így tehát szabad gáz esetén az egyrészecske-állapotokra való összegzést energiaintegrálokkal is helyettesíthetjük:

$$\sum_{\nu} \cdots \rightarrow g \frac{V}{h^3} \int \cdots d^3 p \rightarrow \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) \cdots d\varepsilon.$$

Ennek segítségével fermionokra

$$\overline{N} = \sum_{\nu} \overline{n}_{\nu} = \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon, \quad (2.7)$$

$$\overline{E} = \sum_{\nu} \overline{n}_{\nu} \varepsilon_{\nu} = \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon, \quad (2.8)$$

míg bozonokra a Fermi-függvényt a Bose-függvénnyel kell helyettesítenünk,

$$\overline{N} = \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon, \quad \overline{E} = \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon. \quad (2.9)$$

⁴Általánosságban a $\rho(\varepsilon)$ állapotssűrűség függ a részecskék diszperziójától és a dimenziószámtól is.

2.1.4. Állapotegyenlet

Az 1.6.2. fejezetben láttuk, hogy makrorendszerben a Φ nagykanonikus potenciál közvetlenül a nyomással van kapcsolatban,

$$pV = -\Phi = \pm k_B T \sum_{\nu} \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)}) = \pm k_B T \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) d\varepsilon.$$

A (2.6) egyenlet értelmében szabad ideális gázra $\rho(\varepsilon) = c\sqrt{\varepsilon}$, így parciálisan integrálva

$$pV = \pm \underbrace{\left[k_B T \frac{2}{3} c \varepsilon^{\frac{3}{2}} \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \right]_0^{\infty}}_0 \mp k_B T \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \underbrace{c \varepsilon^{\frac{3}{2}}}_{\varepsilon \rho(\varepsilon)} \underbrace{\frac{\mp \beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}}_{\mp \beta \bar{n}(\varepsilon)} d\varepsilon.$$

A jobb oldalon szereplő integrál egyszerűen az energia várható értékével arányos, tehát mind fermionok, mind bozonok esetén

$$pV = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \bar{E}. \quad (2.10)$$

A klasszikus ideális gázra korábban kapott állapotegyenletnek ez a formája érvényes tehát kvantumosan is, de hangsúlyozzuk, hogy kvantumgázra

$$\bar{E}_{kv} \neq \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \quad \Leftrightarrow \quad (pV)_{kv} \neq \bar{N} k_B T,$$

ugyanis ez utóbbi összefüggések a klasszikusan érvényes ekvipartíció törvényének következményei voltak.

A fenti levezetés lényegi lépése volt a $\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ arányosság felhasználása. Ez egyfelől az $\varepsilon(p) \propto p^2$ parabolikus diszperzió, másfelől pedig a $d = 3$ térbeli dimenzió következménye. Általánosan, $\varepsilon(\mathbf{p}) = a |\mathbf{p}|^{\gamma}$ esetén az állapotegyenlet $d = 3$ dimenzióban

$$pV = \frac{\gamma}{3} \bar{E} \quad (2.11)$$

alakú lesz. Speciálisan *ultrarelativisztikus*⁵ ideális gáz esetén $\varepsilon(\mathbf{p}) = c |\mathbf{p}|$, és így

$$pV = \frac{1}{3} \bar{E}.$$

⁵Ultrarelativisztikusnak mondunk egy részecskét, ha annak nyugalmi energiája elhanyagolható teljes energiájához képest, mert nyugalmi tömege nincs, vagy elenyésző a mozgási energiából származó tömeghez képest (például fotonok, relativisztikus elektronok, müonok esetén). Ilyenkor $\varepsilon(p) = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \approx pc$. Lineáris diszperzió adódik a kölcsönhatás következtében számos bozongerjesztés esetében is (pl. antiferromágneses spinhullámok, fononok stb.).

2.1.5. A klasszikus határeset

A (2.7), (2.8) és (2.9) egyenletek teljes leírását adják tetszőleges nemkölcönható bozon- vagy fermiongáznak. Azt várjuk azonban, hogy ha két részecske kis valószínűséggel tartózkodik ugyanabban a ν kvantumállapotban, akkor a részecskék megkülönböztethetlenségéből származó kvantumkorrekciók nem jelentősek, és a bozonok illetve fermionok statisztikus tulajdonságai közötti eltérés elhanyagolhatóvá válik. Ez definiálja az ún. *klasszikus határesetet*, amikor is a betöltési számokra teljesül az $\bar{n}_\nu \ll 1$ feltétel. Ilyenkor az átlagos betöltési szám formulájában az exponenciális tag dominál, ezért mind fermionokra, mind bozonokra

$$\bar{n}_\nu \approx e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \ll 1,$$

azaz $\beta(\varepsilon_\nu - \mu) \gg 1$. A klasszikus határeset tehát akkor valósul meg minden egyes nívóra, amennyiben $\beta\mu$ egy nagy negatív szám.⁶ A nagykanonikus potenciál ebben a határesetben a következőképp közelíthető:

$$\Phi = \pm k_B T \sum_\nu \ln(1 \mp \bar{n}_\nu) \approx -k_B T \underbrace{\sum_\nu e^{-\beta\varepsilon_\nu} e^{\beta\mu}}_{Z_1},$$

amiből az átlagos részecskeszám

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = Z_1 e^{\beta\mu} = - \frac{\Phi}{k_B T},$$

és így a szabadenergia

$$F = \Phi + \mu \bar{N} = \bar{N} (-k_B T + \mu) = \bar{N} k_B T (\mu\beta - 1) = \bar{N} k_B T \left(\ln \frac{\bar{N}}{Z_1} - 1 \right).$$

A Stirling-formulát most a szokásossal ellentétes irányban használva adódik, hogy

$$F \approx -k_B T \ln \frac{Z_1^{\bar{N}}}{\bar{N}!} = -k_B T \ln Z, \quad Z = \frac{Z_1^{\bar{N}}}{\bar{N}!},$$

tehát a kvantummechanikai leírásból kiindulva a klasszikus határesetben automatikusan megjelent az állapotösszegben a részecskék megkülönböztethetlenségét kifejező $N!$ hányados. A Z_1 egyrészecske-állapotösszeget a klasszikus, spin nélküli esetben meghatároztuk ((1.44) összefüggés). Most a $\sum_\nu e^{-\beta\varepsilon_\nu}$ összegzést (2.6) felhasználásával energiaintegrállá átírva kapjuk, hogy

$$Z_1 = \int \rho(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}},$$

⁶Feltesszük, hogy az egyrészecskespektrum $\varepsilon = 0$ energiánál kezdődik.

ami a spindegenerációtól eltekintve egyezik a korábbi eredménnyel. A klasszikus határeset feltétele

$$1 \gg e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{Z_1} = \frac{\bar{N}}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{g} n \lambda_T^3, \quad (2.12)$$

ahol $n = \bar{N}/V$ az átlagos részecskesűrűséget jelöli, és bevezettük a

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

termikus de Broglie-hullámhosszot. Ez utóbbi a részecskék kvantummechanikai kiterjedését jellemzi, klasszikus határesetben ugyanis a részecskék tipikus impulzusa $p \sim \sqrt{m k_B T}$, tehát a részecskék tipikus de Broglie-hullámhossza $\lambda = h/p \sim h/\sqrt{m k_B T}$. Figyelembe véve, hogy a részecskék közötti átlagos távolság kapcsolatban van a sűrűséggel, $d \sim n^{-1/3}$, a (2.12) egyenlőtlenség szerint a klasszikus határeset akkor áll fenn, ha a gázt alkotó részecskék átlagosan sokkal messzebb vannak egymástól, mint az őket jellemző kvantummechanikai hullámhossz,

$$d \gg \lambda_T,$$

azaz a gáz ritka és/vagy forró.

2.1.6. Kvantumkorrekciók, magas hőmérsékleti sorfejtés

Láttuk, hogy a klasszikus viselkedés feltétele $n\lambda_T^3 \sim e^{\beta\mu} \ll 1$, így a klasszikus határesethez járuló kvantumkorrekciókat megkaphatjuk $e^{\beta\mu}$ -ben szisztematikus sorfejtést végezve. A betöltési szám sorfejtett alakja

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{\exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]}{1 \pm \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]} = e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} (1 \mp e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \pm \dots).$$

Az első tag felel meg a klasszikus limesznek, a sorfejtés magasabb rendű tagjai pedig a kvantumkorrekciókat szolgáltatják. Az átlagos részecskeszám így

$$\bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\pi g \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} (e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu} \mp e^{-2\beta\varepsilon} e^{2\beta\mu} + \dots) d\varepsilon. \quad (2.13)$$

Felhasználva az

$$\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{n}{2}} e^{-a\beta\varepsilon} d\varepsilon = (a\beta)^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

összefüggést, így

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

ami egy implicit egyenletet ad μ -re,

$$e^{\beta\mu} = \frac{1}{g} n \lambda_T^3 \left(1 \pm 2^{-\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} + \dots \right).$$

Ezt az egyenletet iteratíván megoldva kapjuk, hogy

$$e^{\beta\mu} = \frac{1}{g} n \lambda_T^3 \pm \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{n \lambda_T^3}{g} \right)^2 + \dots \quad (2.14)$$

A kémiai potenciál kvantumkorrekcióit (2.14) logaritmusát sorfejtve kaphatjuk,

$$\mu \approx \mu_{\text{kl}} \pm \frac{k_B T}{g 2^{\frac{3}{2}}} \lambda_T^3 n,$$

ahol $\mu_{\text{kl}} = k_B T \ln(n \lambda_T^3 / g)$ a klasszikus limeszben számított kémiai potenciált jelöli. Fermionokra tehát a kémiai potenciál emelkedik a kvantum korrekciók hatására (taszítás), míg bozonokra csökken (effektív vonzás).

A kémiai potenciál ismeretében most már meghatározhatjuk a klasszikus állapot-egyenlethez adódó kvantumkorrekciókat is. A (2.13) képlethez hasonlóan az energia kvantumkorrekciójára a következőt kapjuk:

$$\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \approx gV \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} k_B T e^{\beta\mu} \left(1 \mp 2^{-\frac{5}{2}} e^{\beta\mu} \right),$$

amelyből $e^{\beta\mu}$ -ben első rendig sorba fejtve

$$\frac{\bar{E}}{\bar{N}} \approx \frac{3}{2} k_B T \frac{1 \mp 2^{-\frac{5}{2}} e^{\beta\mu}}{1 \mp 2^{-\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}} \approx \frac{3}{2} k_B T \left(1 \mp \underbrace{\left(2^{-\frac{5}{2}} - 2^{-\frac{3}{2}} \right)}_{-2^{-\frac{5}{2}}} e^{\beta\mu} \right).$$

Így az egzakt (2.10) egyenlet alapján a nyomás

$$p = \frac{2\bar{E}}{3V} = n k_B T \left(1 \pm \frac{1}{g 2^{\frac{5}{2}}} \lambda_T^3 n + \dots \right).$$

A kvantumkorrekciók tehát megváltoztatják a nyomást, és fermionok esetében növelik azt a klasszikus gáz nyomásához képest, míg bozonok esetében csökkentik,

$$p_{\text{BE}} < p_{\text{kl}} < p_{\text{FD}}.$$

A bozonok között tehát effektív vonzást, a fermionok között viszont effektív taszítást eredményeznek a kvantumkorrekciók: a bozonok „szeretnek” azonos állapotban lenni (lásd az indukált emissziót), míg fermionoknál a Pauli-elv effektív taszításhoz vezet.

2.2. Ideális Fermi-gáz

Az előző alfejezetben megvizsgáltuk, hogyan módosítják a kvantumkorrekciók magas hőmérsékleten egy ideális gáz állapotegyenletét, és azt találtuk, hogy a kvantumkorrekciók $n\lambda_T^3$ -nel arányos tagokat eredményeznek. A kvantumkorrekciók szerepe tehát a hőmérséklet csökkenésével egyre nő, és dominánssá válik amint a hőmérséklet olyan alacsony (vagy a gáz sűrűsége olyan nagy), hogy a részecskék termikus de Broglie-hullámhossza összemérhetővé válik a részecskék közötti távolsággal. Elegendően alacsony hőmérsékleten tehát a kvantummechanika illetve a kvantumstatisztika határozza meg bármilyen ideális gáz viselkedését. A fermionok és bozonok viselkedése azonban ezeken az alacsony hőmérsékleteken gyökeresen eltér egymástól: fermionok esetében a gáz véges kompresszibilitással rendelkezik még $T = 0$ hőmérsékleten is és Fermi-folyadékot képez, míg a bozongáz egy kritikus hőmérséklet alatt összeomlik és Bose-kondenzálódik. Ebben illetve a következő fejezetben az anyagnak ezzel a két alapvető kvantumfázisával foglalkozunk – ideális gázt tételezve fel.

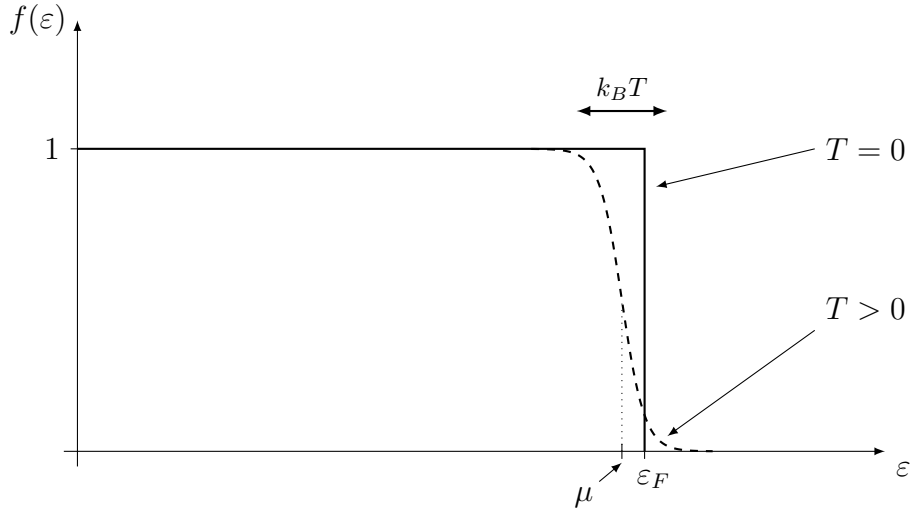
2.2.1. A Fermi-gáz alapállapota

A Fermi-gáz alapállapotának vizsgálatához induljunk ki a részecskeszám

$$\bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon$$

kifejezéséből! A $T \rightarrow 0$ határesetben $f(\varepsilon)$ egy egységugrás-függvénné válik, $f(\varepsilon) \rightarrow \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$, ahol $\varepsilon_F \equiv \mu(T = 0)$ a $T = 0$ hőmérséklethez tartozó kémiai potenciál, az úgynevezett *Fermi-energia* (lásd a 2.3. ábrát). A Fermi-energia az ideális fermiongáz karakterisztikus energiaskálája: alapállapotban a Fermi-energia alatti állapotok mind be vannak töltve, az afelettiéket viszont üresek, hiszen a Pauli-féle kizárási elv figyelembevételével így minimalizálható a fermionrendszer energiája. Ezt az állapotot (vagy az ε_F alatti, betöltött egyrészecske-állapotok összességét) *Fermi-tengernek* is szokás nevezni. Izotrop diszperziós reláció esetén a betöltött állapotok az impulzustérben egy p_F *Fermi-impulzus* sugarú gömbben helyezkednek el. Ez az ún. *Fermi-gömb*, felülete pedig a *Fermi-felület*. Látni fogjuk, hogy fermionrendszerek viselkedésében meghatározó jelentőségű a Fermi-felület és annak környezete.

Kvadratikus diszperziós reláció esetén a Fermi-impulzus egyszerűen függ össze a Fermi-energiával, $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$. A Fermi-impulzus illetve a Fermi-energia segítségével további karakterisztikus hossz- és hőmérsékletskálák is definiálhatóak. Így definiálható a $k_F \equiv p_F/\hbar$ *Fermi-hullámszám* és az ennek megfelelő *Fermi-hullámhossz*, $\lambda_F \equiv 2\pi/k_F$, a fermionok alapállapotbeli karakterisztikus hullámhossza, illetve a $T_F \equiv \varepsilon_F/k_B$ *Fermi-hőmérséklet*. Az összes így bevezetett karakterisztikus mennyiség valójában egyetlen



2.3. ábra. A Fermi-függvény zérus és véges hőmérsékleten. Minden energián g degenerált állapot található.

paraméternek, a fermiongáz $n = \bar{N}/V$ részecskesűrűségének függvénye, hiszen

$$\bar{N} = g \sum_{|\mathbf{p}| \leq p_F} 1 = g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3,$$

ahonnan így

$$\begin{aligned} p_F &= \hbar k_F = \hbar (6\pi^2 n/g)^{\frac{1}{3}}, \\ \lambda_F &= (3n/4\pi g)^{-1/3} \sim d, \\ \varepsilon_F &= \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} n \right)^{\frac{2}{3}}. \end{aligned}$$

Az utóbbi eredményt energiaintegrál segítségével is megkaphattuk volna, hiszen

$$\bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{V}{h^3} 4\pi \sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = A \frac{2}{3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}},$$

ahol A az állapotsűrűségből származó prefaktorok összességét jelöli. Hasonlóan könnyű meghatározni az ideális fermionrendszer alapállapot energiáját is,

$$\bar{E} = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon = A \frac{2}{5} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \bar{N}.$$

Az állapotegyenletből így azonnal megkaphatjuk a gáz nyomását,

$$p = \frac{2}{3V} \overline{E} = \frac{2}{5} \varepsilon_F n \propto n^{\frac{5}{3}}.$$

A Fermi-gáznak tehát a Pauli-elv következtében $T = 0$ hőmérsékleten is nagy nyomása és véges kompresszibilitása van!

A kapott eredmények közelítőleg érvényesek maradnak véges hőmérsékleten is mindaddig, amíg a Fermi-gáz „elfajult” (degenerált), azaz $\lambda_T \gg n^{-1/3} \sim \lambda_F$. Tekintettel arra, hogy $T_F \sim \hbar^2/m\lambda_F^2$, míg $T \sim \hbar^2/m\lambda_T^2$, ez azt jelenti, hogy a Fermi-gáz akkor degenerált, ha a hőmérséklet jóval alacsonyabb, mint a Fermi-hőmérséklet,

$$T \ll T_F.$$

Miután egy tipikus jól vezető fémbe az elektronok sűrűsége rendkívül nagy, $n \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, így a Fermi-energia

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} n \right)^{\frac{2}{3}} \sim 10^{-18} \text{ J} \sim 7 \text{ eV},$$

és az ennek megfelelő Fermi-hőmérséklet

$$T_F = \varepsilon_F/k_B \sim 80\,000 \text{ K}.$$

A fémbeli elektronok $T \sim 300 \text{ K}$ hőmérséklete tehát jellemzően két nagyságrenddel kisebb, mint a Fermi-hőmérséklet, így a vezetési elektronok degenerált Fermi-gázt képeznek.

2.2.2. Alacsony hőmérsékleti viselkedés

A degenerált ($T \ll T_F$) ideális Fermi-gáz viselkedését leírhatjuk T/T_F -ben szisztematikus sorfejtést végezve az ún. *Bethe–Sommerfeld-sorfejtés* segítségével. Bár a Bethe–Sommerfeld-sorfejtés tetszőleges $\rho(\varepsilon)$ egyrészezske-állapotsűrűségű Fermi-gázra alkalmazható, az egyszerűség kedvéért feltesszük, hogy $\rho = A\varepsilon^{1/2}$, ahol az A együttható egy háromdimenziós gázra $A \equiv g2\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}$. Ebben az esetben mind $\overline{N} = \int \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$, mind pedig $\overline{E} = \int \rho(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$ ugyanolyan,

$$\int_0^\infty \varepsilon^y f(\varepsilon) d\varepsilon$$

alakú integrálokat tartalmaznak. Ez parciális integrálás után a következő alakra hozható:

$$\int_0^\infty \varepsilon^y f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{y+1} \underbrace{[\varepsilon^{y+1} f(\varepsilon)]_{\varepsilon=0}^\infty}_0 + \int_0^\infty \frac{1}{y+1} \varepsilon^{y+1} (-\partial_\varepsilon f(\varepsilon)) d\varepsilon.$$

A Bethe–Sommerfeld-sorfejtés azon a megfigyelésen nyugszik, hogy a Fermi-függvény $-\partial_\varepsilon f(\varepsilon) \sim 1/\text{ch}^2(\beta(\varepsilon - \mu)/2)$ deriváltja alacsony hőmérsékleten a Fermi-energiától távolodva exponenciálisan levág, és csak a Fermi-felület $\Delta\varepsilon \sim k_B T$ környezetéből van járuléka. Ennek megfelelően, a $\partial_\varepsilon f(\varepsilon)$ előtti lassan változó függvényt $(\varepsilon - \mu)$ -ben sorba fejtvé, a hőmérsékletben szisztematikus sorfejtést kapunk. Ebben a szellemben áttérve a $t \equiv \beta(\varepsilon - \mu)$ változóra,

$$\int_0^\infty \varepsilon^y f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \sum_{n=0}^\infty \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^n \binom{y+1}{n} \int_{-\mu\beta}^\infty t^n \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} dt,$$

ahol felhasználtuk az általánosított binomiális tételt,

$$(t + \mu\beta)^{y+1} = (\mu\beta)^{y+1} \sum_{n=0}^\infty \binom{y+1}{n} \frac{t^n}{(\mu\beta)^n},$$

amiben az

$$\binom{y+1}{n} = \frac{(y+1)y(y-1)\cdots(y+1-n+1)}{n!}$$

általánosított binomiális együtthatók szerepelnek. Az integrálok alsó határát kiterjeszthetjük $-\infty$ -re, ugyanis ezzel csak exponenciálisan kicsiny ($\sim e^{-\beta\mu} \ll 1$) hibát vétünk. Bevezetve tehát az

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^\infty t^n \frac{1}{4 \text{ch}(\frac{t}{2})} dt$$

integrálokat, így a következő kifejezést kapjuk:

$$\int_0^\infty \varepsilon^y f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\mu^{y+1}}{y+1} \sum_{n=0}^\infty \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^n \binom{y+1}{n} I_n.$$

Az I_n integrálok tulajdonságait a 2.5. függelékben tárgyaljuk. Itt csak annyit jegyeznénk meg, hogy nyilvánvalóan $I_n = 0$, ha n páratlan,⁷ páros n -ekre viszont I_n kapcsolatba hozható a Riemann-féle zeta-függvénnyel. Nekünk a továbbiakban a vezető korrekciók meghatározásához csak $I_0 = 1$ -re illetve $I_2 = \pi^2/3$ -ra lesz szükségünk.

A részecskeszám esetében $y = 1/2$ -et véve,

$$\bar{N} = A \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} f(\varepsilon) d\varepsilon = A \frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right).$$

⁷A Bethe–Sommerfeld-sorfejtés jellegzetessége, hogy csak $k_B T$ -ben páros rendű korrekciók jelennek meg, ami annak tudható be, hogy $f'(\varepsilon)$ szimmetrikus $\varepsilon = \mu$ körül.

Használjuk most fel, hogy $T = 0$ hőmérsékletre $\bar{N} = A_3^2 \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}$. Így, kihasználva, hogy $\frac{k_B T}{\mu} \ll 1$, megkapjuk a kémiai potenciál alacsony hőmérsékleti sorfejtését:

$$\mu = \varepsilon_F \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right)^{-2/3} \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right), \quad (2.15)$$

hiszen a jobb oldal nevezőjében $\mu = \varepsilon_F$ vezető rendben (tehát a kémiai potenciál véges hőmérsékleten csökken, v.ö. 2.3. ábra). Az energia várható értéke a részecskeszámhoz hasonlóan adódik,

$$\bar{E} = A_5^2 \mu^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right).$$

Az előzőkhöz hasonlóan, felhasználva az alapállapot energiát $E_0 = A_5^2 \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} \bar{N} \varepsilon_F$ kifejezését, valamint a kémiai potenciál (2.15) sorfejtését, kapjuk az energia vezető rendű korrekcióját:

$$\bar{E} = E_0 \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right).$$

Ebből az ideális Fermi-gáz hőkapacitása alacsony hőmérsékleten

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\bar{N}, V} = \bar{N} k_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right),$$

azaz a fajhő a hőmérséklet függvényében *lineáris*. Ez a fermionrendszerekre jellemző tipikus viselkedés, melyet érdemes összevetni egy klasszikus gáz viselkedésével. Klasszikusan a Dulong–Petit-törvény szerint

$$C_V^{\text{DP}} = \bar{N} k_B \frac{3}{2} = \text{const.}$$

lenne a hőkapacitás. Klasszikusan értelmezve tehát a fenti eredményt azt mondhatjuk, hogy a Fermi-gáz szabadsági fokai alacsony hőmérsékleten kifagynak, és a fajhőben megjelenő effektív szabadsági fokok száma

$$N_{\text{eff}} \sim \bar{N} \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{T_F} \ll \bar{N}.$$

Tehát már szobahőmérsékleten is jóval kevesebb gerjeszthető szabadsági fokkal rendelkezik egy fémbeli Fermi-gáz, mint klasszikusan becsülnénk, és az elérhető szabadsági fokok száma csökkenő hőmérséklettel T/T_F szerint nullához tart. Ez ismét a „szabadsági fokok

kifagyásának” jelensége, tágabb értelemben pedig a III. főtétel megjelenése egy konkrét kvantumrendszerben.

A fajhőben megjelenő T/T_F faktor azt tükrözi, hogy csak a Fermi-felület közelében vannak gerjeszthető állapotok. Valóban, a lineáris fajhő könnyen megmagyarázható ez alapján. Az elérhető gerjesztések (részecske- illetve lyukgerjesztések) száma arányos $\rho(\varepsilon_F) k_B T$ -vel, energiájuk pedig $\sim k_B T$. Összességében így véges $T \ll T_F$ hőmérsékleten körülbelül $\Delta E \sim \rho(\varepsilon_F) (k_B T)^2$ -nel nő a Fermi-gáz energiája az alapállapot energiához képest, a Bethe–Sommerfeld-sorfejtés eredményével megegyezően, fajhője pedig ennek következtében lineáris.

2.3. Ideális Bose-gáz, Bose–Einstein-kondenzáció

Ideális, szabad bozongáz esetén az energiafüggő betöltési számot a 2.1. ábrán vázolt $n(\varepsilon)$ Bose-függvény határozza meg. Ennek megfelelően a részecskeszámot illetve a gáz energiáját a (2.9) kifejezések adják meg. Háromdimenziós kvadratikus diszperziójú gázt feltételezve, az állapotsűrűséget megint csak $\rho(\varepsilon) = A \varepsilon^{1/2}$ alakban írhatjuk fel. Ekkor, bevezetve az $x = \varepsilon/k_B T$ dimenziótlan változót, (2.9) a következőképp írható:

$$\bar{N} = A \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = A (k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{x} \frac{1}{e^{x+\alpha} - 1} dx, \quad (2.16)$$

ahol $A = V 2\pi g (2m)^{3/2} / h^3$ és $\alpha = -\mu/k_B T$. Rögzített sűrűség és hőmérséklet mellett a (2.16) kifejezés egy implicit egyenletet jelent a $\mu(T)$ kémiai potenciál hőmérsékletfüggésére. A (2.16) egyenlet mindkét oldalát elosztva V -vel valamint felhasználva a termikus de Broglie-hullámhossz $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ definícióját, kifejezhetjük a gáz sűrűségét μ illetve T függvényében,

$$n = \frac{g}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x+\alpha} - 1} dx. \quad (2.17)$$

A fenti integrál μ -nek monoton növekvő függvénye, azonban csak akkor jól definiált, ha a kémiai potenciál nem pozitív, $\mu \leq 0$ ($\alpha \geq 0$). Ebből azonnal következik, hogy negatív kémiai potenciálokra a gázt alkotó részecskék száma nem lehet nagyobb, mint a $\mu = 0$ kémiai potenciál által meghatározott $n_c(T)$ sűrűség,

$$n_c(T) \equiv \frac{g}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \frac{1}{e^x - 1} dx. \quad (2.18)$$

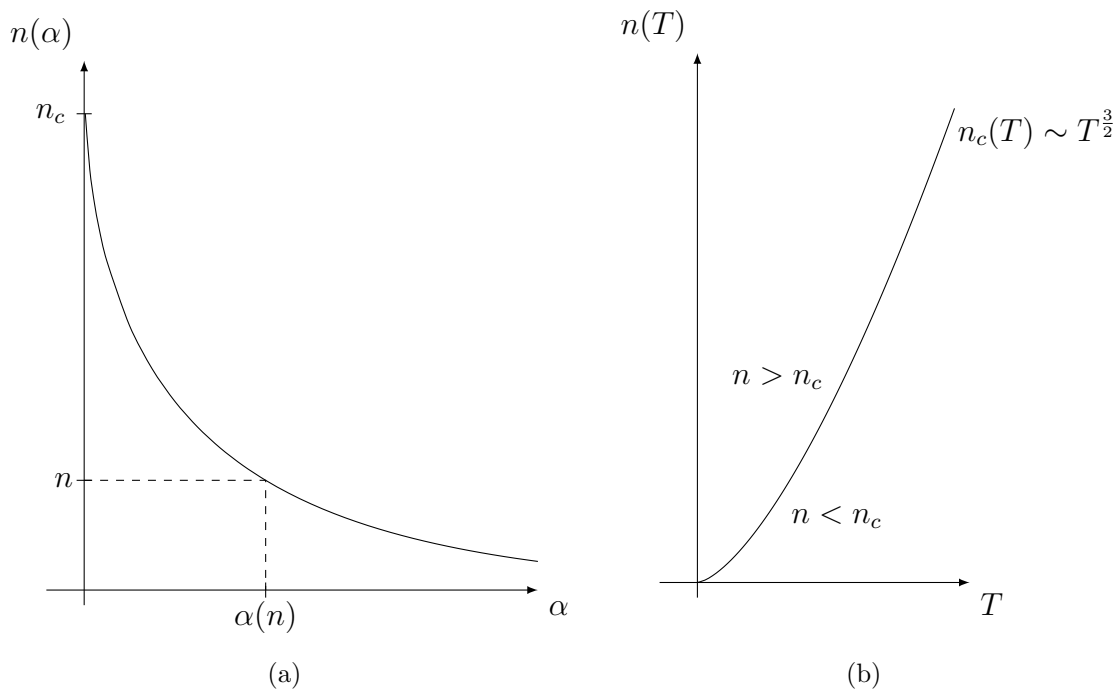
Az n_c kritikus sűrűségben szereplő integrál kifejezhető gamma- és zeta-függvények segítségével,

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx = \Gamma(s) \zeta(s).$$

Speciálisan a számunkra fontos $s = 3/2$ illetve $s = 5/2$ értékekre $\zeta(3/2) \approx 2,612$ illetve $\zeta(5/2) \approx 1,341$, és így

$$n_c(T) = 2,612 \frac{g}{\lambda_T^3}. \quad (2.19)$$

Amennyiben $n < n_c(T)$, akkor (2.17)-nek van $\alpha > 0$ megoldása. A Bose-gázt izotermikusan összenyomva (azaz $T = \text{const.}$ mellett az n sűrűségét növelve) azonban μ fokozatosan növekszik, amíg csak el nem éri a kritikus $\mu = 0$ értéket, amikor is n éppen $n_c(T)$. Ekkor érvényét veszti a (2.17) formula.



2.4. ábra. (a) A kémiai potenciál függése a részecskesűrűségtől adott T hőmérsékleten. $n > n_c$ -re nincs α , ami kielégítené a (2.17) egyenletet. (b) A kritikus sűrűség hőmérsékletfüggése.

Mi történhet $n > n_c(T)$ esetén? A fenti számítás azt sugallja, hogy $n > n_c(T)$ esetén a termodinamikai limeszben a kémiai potenciál 0-vá válik, $\mu \rightarrow 0$. Ekkor viszont az

$\varepsilon = 0$ energiájú módussal illetve az állapotokra való összegzéssel óvatosan kell bánnunk, hiszen ekkor az $\varepsilon = 0$ állapotban makroszkopikusan sok részecske lehet. Valóban, a (2.2) képlet értelmében az $\varepsilon = 0$ nívó átlagos betöltése

$$\overline{N}_0 = gn_0 = \frac{g}{e^\alpha - 1} \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \frac{g}{\alpha}, \quad (2.20)$$

ami az $\alpha \rightarrow 0$ határesetben divergál. Ennek a nívónak a járuléka az energiaiintegrálokra való áttéréskor elvész, (2.9) csak az $\varepsilon \neq 0$ állapotban tartózkodó részecskék számát adja vissza helyesen. A kritikus sűrűségnél nagyobb sűrűségekre tehát $\overline{N}_0 \sim V$, azaz a részecskék makroszkopikus hányada az $\varepsilon = 0$ állapotba „kondenzálódik”. Ennek megfelelően a részecskék száma két részre bontható,

$$\overline{N} = \overline{N}_0 + \overline{N}_{\varepsilon > 0},$$

ahol a második tagot a (2.9) összefüggés segítségével fejezhetjük ki. Ehhez hasonlóan a sűrűség is két részre bontható:

$$n = n_0 + n_{\varepsilon > 0},$$

ahol $n_0 = \overline{N}_0/V$ a kondenzátum sűrűsége, $n_{\varepsilon > 0}$ pedig a termikus részecskék sűrűsége, melyet a (2.17) kifejezés ad meg. Ha tehát $n < n_c(T)$, akkor létezik $\alpha > 0$, melyre $n_{\varepsilon > 0} = n$ teljesül, és ilyenkor a termodinamikai limeszben $n_0 \rightarrow 0$ elhanyagolható. Ha viszont $n > n_c(T)$, akkor $\alpha = 0$, és ennek megfelelően $n_{\varepsilon > 0} = n_c(T)$, a kritikus részecskeszámon felüli rész pedig az $\varepsilon = 0$ állapotba „kondenzálódik” az impulzustérben, $n_0 = n - n_c(T) > 0$.⁸ Ezt a jelenséget *Bose–Einstein-kondenzációnak* nevezzük.

Tegyük most fel, hogy a Bose-gáz $n = \overline{N}/V$ sűrűsége rögzített, és vizsgáljuk a hőmérséklet függvényében a jelenséget! A hőmérsékletet csökkentve azon a T_c hőmérsékleten kezd makroszkopikussá válni az alapállapot betöltöttsége, ami teljesíti az

$$n = n_c(T_c)$$

implicit egyenletet. A kritikus T_c hőmérséklet felett $n < n_c(T)$, és ennek megfelelően a kémiai potenciál véges negatív értéket vesz fel. Ekkor tehát $n_{\varepsilon > 0} = n$ a termodinamikai limeszben és $n_0 \rightarrow 0$. Ha viszont $T < T_c$, akkor a (2.19) összefüggésből

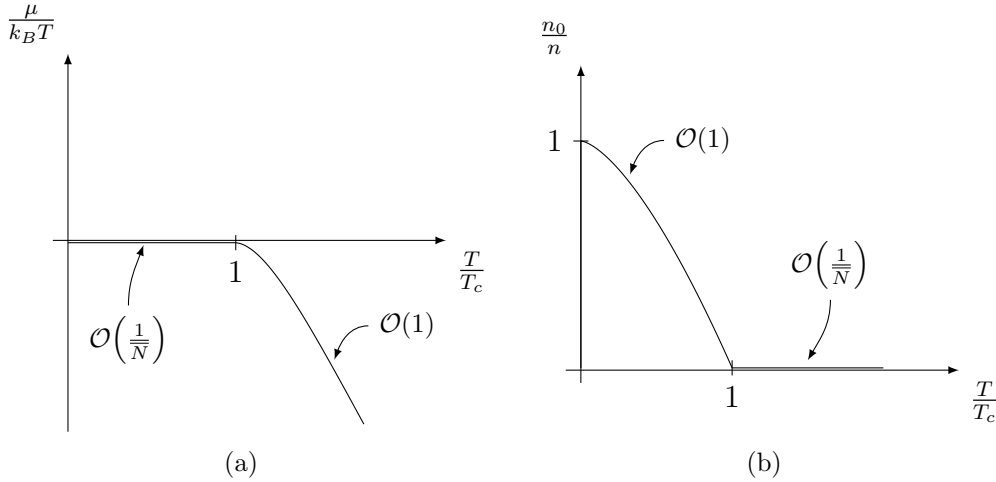
$$n_{\varepsilon > 0} = n_c(T) = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (T < T_c),$$

⁸Kondenzáció alatt általában azt értjük, amikor egy légnemű anyag lecsapódik és folyadék vagy szilárd fázisba rendeződik. A Bose-kondenzáció esetében a kondenzátumot alkotó gázatomok nem valós térben, hanem az impulzustérben csoportosulnak.

így a kondenzátum sűrűsége

$$n_0 = n - n_{\varepsilon > 0} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

A kémiai potenciál (pontosabban $-\alpha = \beta\mu$) lefutását szemlélteti a 2.5(a). ábra, a kondenzált atomok n_0/n hányadának hőmérsékletfüggése pedig a 2.5(b). ábrán látható.



2.5. ábra. (a) A dimenziótlanított kémiai potenciál hőmérsékletfüggése (b) Az n_0/n alap-állapotú hányad hőmérsékletfüggése

A T_c kritikus hőmérséklet alatt az energiához csak a kondenzátumon kívüli atomok adnak járulékot,

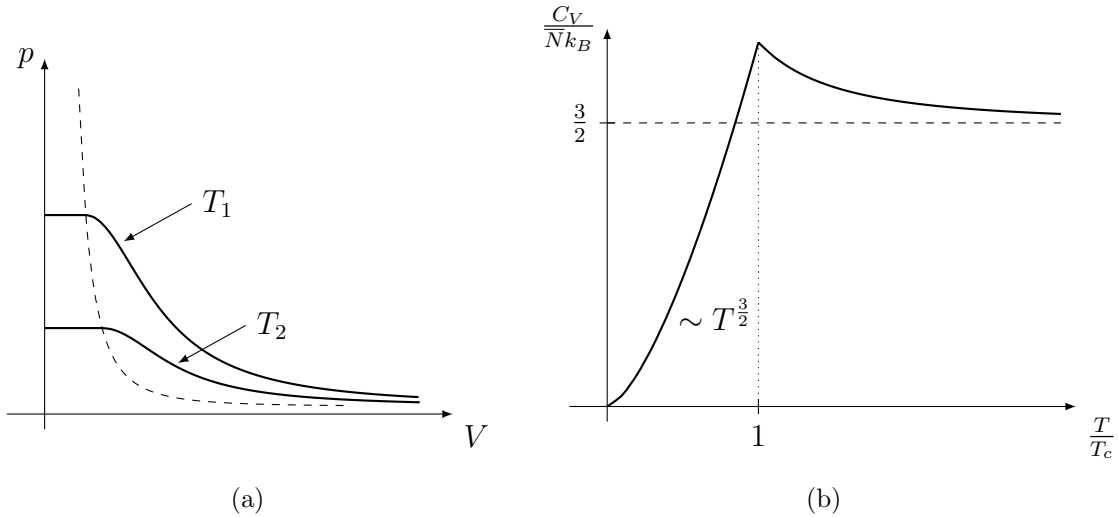
$$\overline{E}(T) = A \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = A (k_B T)^{\frac{5}{2}} \underbrace{\gamma\left(\frac{5}{2}\right)}_{\frac{3\sqrt{\pi}}{4}} \underbrace{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}_{\approx 1,341} = N_c(T) \frac{3}{2} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} k_B T, \quad (2.21)$$

hiszen a kondenzátum $\varepsilon = 0$ energiájú részecskéket tartalmaz csak, energiája tehát zérus (itt bevezettük az $N_c(T) = n_c(T) V$ jelölést). Ennek megfelelően a kondenzátumnak nyomása sincs. A gáz nyomását a termikus gázban lévő részecskék adják, melyek járuléka a nyomáshoz az $E = 3pV/2$ állapotegyenlet illetve (2.21) szerint

$$p = g \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) (k_B T)^{\frac{5}{2}}.$$

A T_c kritikus hőmérséklet alatt a nyomás tehát nem függ a térfogattól, csak a hőmérséklettől. A gázt állandó T hőmérsékleten összenyomva a nyomás fokozatosan nő, majd a

(hőmérsékletfüggő) kritikus sűrűséget elérve megindul a kondenzáció, és a nyomás változatlan marad (2.6(a). ábra). Ez azt jelenti, hogy a Bose-kondenzált fázisban végtelenné válik a gáz kompresszibilitása, akárcsak egy folyadék valós térbeli kondenzációjakor: egy egyensúlyi folyadék-gőz elegyben a térfogat izotermikus változtatásakor a gőznyomás változatlan marad, csak az egyes komponensek aránya változik.



2.6. ábra. (a) Ideális Bose-gáz izotermái ($T_1 > T_2$) (b) Ideális bozongáz fajhője alacsony hőmérsékleten és a kondenzációs hőmérséklet felett

A (2.21) összefüggésből rögtön adódik a T_c hőmérséklet alatti hőkapacitás is,

$$C_V(T < T_c) = \frac{5}{2} k_B N_c(T) \frac{3 \zeta(\frac{5}{2})}{2 \zeta(\frac{3}{2})} = \frac{5}{2} k_B \bar{N} \frac{3 \zeta(\frac{5}{2})}{2 \zeta(\frac{3}{2})} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}},$$

tehát teljesül a III. főtétele. A kritikus hőmérsékleten a fajhő véges marad, és az egy részecskére jutó hőkapacitás

$$\frac{C_V(T_c)}{k_B \bar{N}} = \frac{15 \zeta(\frac{5}{2})}{4 \zeta(\frac{3}{2})} \approx 1,926, \quad (2.22)$$

ami nagyobb a klasszikus 1,5 értéknél, azaz az egy részecskére jutó hőkapacitás magas hőmérsékleti értékénél. Egy hosszabb számítás segítségével megmutatható (lásd a 2.6. függelék), hogy a fajhő T_c -nél folytonos marad, viszont meredeksége előjelet vált. A fajhőben ennek megfelelően $T = T_c$ -nél jellegzetes, fázisátalakulásokra jellemző csúcs jelenik meg (lásd a 2.6(b). ábrát). Egy kölcsönható Bose-gázban ez a csúcs gyenge szingularitássá alakul, $T = T_c$ -nél a fajhő divergál.

Albert Einstein 1925-ben jósolta meg a Bose–Einstein-kondenzáció jelenségét Satyendra Nath Bose fotonstatisztikai munkája alapján. A Bose-kondenzáció a kondenzált anyagok fizikája egyik legizgalmasabb jelenségének bizonyult, mely a legkülönbélebb rendszerekben figyelhető meg – változatos formában. Mind a szuperfolyadékok, mind pedig a szupravezetők fizikájának mélyén a Bose-kondenzáció jelensége rejlik, de számos olyan rendszer is található a természetben, ahol elemi gerjesztések, pl. magnonok mutatnak Bose-kondenzációt. Legtisztább formájában azonban ultrahideg atomi gázokban sikerült a Bose-kondenzációt megfigyelni 1995-ben. Ezért a felfedezésért Eric Cornell, Carl Wieman és Wolfgang Ketterle 2001-ben elnyerte a fizikai Nobel-díjat (Cornell és Wieman csoportja ^{87}Rb -ből, Ketterle csoportja ^{23}Na -ból hozott létre kondenzátumot).

2.4. Fotongáz, hőmérsékleti sugárzás

Sugárzási törvény

A feketetest hőmérsékleti sugárzásának tulajdonságait megérthetjük, ha a fotongázt mint egy üregbe zárt ideális bozonrendszert írjuk le. Max Planck először 1900-ban vezette le a róla elnevezett sugárzási törvényt Boltzmann eredményeit felhasználva, illetve abból a posztulátumból kiindulva, hogy a ν frekvenciájú elektromágneses sugárzás energiája $E = h\nu$ egységeken kvantált. Planck a kvantumok bevezetését formálisnak tekintette, és nem tulajdonított neki komolyabb fizikai jelentőséget. A fotonkvantumok igazi jelentőségét Albert Einstein ismerte fel 1905-ben. A fotoeffektus interpretálásakor Einstein feltételezte, hogy a fény kvantált energiával (és impulzussal) rendelkező csomagok formájában terjed, és ezzel megalapozta az elemi fénykvantum, azaz *foton* részecske interpretációját.

A sugárzási törvény levezetéséhez induljunk ki abból a tényből, hogy egy V térfogatú üregben az elektromágneses sugárzási tér előállítható oszcilláló harmonikus elektromágneses módusok összességéként! Ezeket a módusokat kvantálva kapjuk a fotonmódusokat: egy ω körfrekvenciájú oszcillátor n -edik gerjesztett állapota felfogható úgy is, mintha n darab, egyenként $\hbar\omega$ energiájú részecske tartózkodna egy az oszcillátornak megfelelő kvantumállapotban. Ezeket a gerjesztéseket nevezzük fotonoknak. A fotonok spinje $S = 1$, így Bose-statisztikát követnek. A $(2S + 1) = 3$ spinállapot közül azonban egy nem megengedett, így szabad térben egy hullámszámhoz kétféle lehetséges polarizáció tartozik, és minden frekvencia degenerációja $g = 2$. A foton nyugalmi tömege zérus, így energiája

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = |\mathbf{p}|c = \frac{h}{\lambda}c = h\nu(\mathbf{p}) = \hbar\omega(\mathbf{p}),$$

ahol ν a foton frekvenciája, ω a körfrekvenciája, λ a hullámhossza, c pedig a fénysebesség. A feketetest-sugárzást kibocsátó üreg fala egyensúlyban is elnyel és kibocsát fotonokat, ezért az N fotonszám nem állandó, átlagos értékét T és V határozzák meg. Abból, hogy

a fotonok száma nem megmaradó mennyiség következik az is, hogy a kémiai potenciál azonosan eltűnik, $\mu = 0$. Ekkor ugyanis a legnagyobb valószínűségű fotonszám az állandó fotonszám mellett számított $F(T, V, N)$ feltételes szabadenergia szélsőértékéből határozható meg. Ez azonnal a

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0$$

feltételre vezet.⁹ Egy ν frekvenciájú állapot átlagos betöltési száma így

$$\bar{n}(\nu) = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

A dp impulzushéjba eső állapotok száma

$$g \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu,$$

amiből rögtön adódik a (térfogategységre jutó) energia $u(\nu)$ spektrális sűrűsége, ugyanis a $d\nu$ frekvenciasávba és egy térfogategységbe eső energiajárulék

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} d\bar{E}(\nu) &= u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu, \\ \Rightarrow u(\nu) &= \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}. \end{aligned}$$

Ez a *Planck-féle sugárzási törvény* (2.7. ábra). Bevezetve az $\eta = \beta h\nu$ dimenziótlan változót,

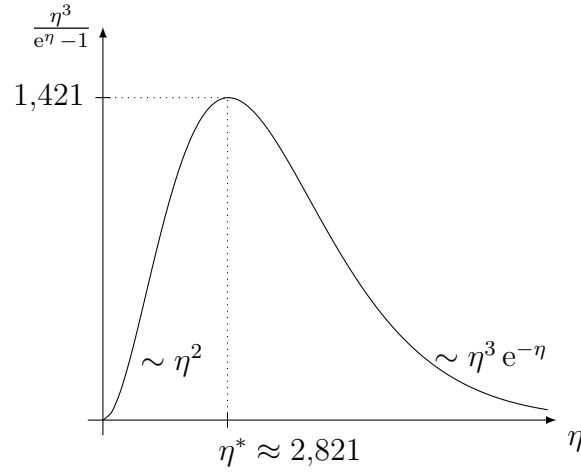
$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta,$$

a spektrális eloszlás alakját tehát egy univerzális függvény határozza meg. Nyilvánvaló, hogy az utóbbi eloszlás $\eta^* = \frac{h\nu^*}{k_B T^*}$ maximumhelye hőmérsékletfüggetlen, amiből rögtön adódik a *Wien-féle eltolódási törvény* az energiaspektrum maximumára, $\lambda_{\max} T = \text{const.}$

A Planck-féle spektrumból következnek azok a törvények is, melyek már a sugárzási törvény megfogalmazása előtt is ismertek voltak. Az alacsony frekvenciás (nagy hullámhosszú) $h\nu \ll k_B T$ ($\eta \ll 1$) esetben például

$$u(\nu) d\nu \approx k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu,$$

⁹A $\mu = 0$ feltétel most nem jelent gondot, hiszen $\varepsilon = 0$ energiájú fotonállapot nem létezik, így $\varepsilon > \mu = 0$.



2.7. ábra. A Planck-féle sugárzási törvényben szereplő univerzális függvény ($\eta = \beta h\nu$).

ami a *Rayleigh-Jeans-törvény*. Ez az eredmény klasszikusan hullámokkal (oszillátorokkal) is értelmezhető: a $d\nu$ frekvenciasávba eső oszillátorok száma $\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu$, amelyek az ekvipartíció-tétel alapján egyenként átlagosan $k_B T$ energiával rendelkeznek. Nagy frekvenciás határesetben ($h\nu \gg k_B T$) adódik a *Wien-féle sugárzási törvény*,

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

Eszerint a nagy energiájú fotonok klasszikus ideális gázként viselkednek, és a $h\nu$ energiájú fotonállapot betöltését a klasszikus $\sim e^{-\beta h\nu}$ Boltzmann-statisztika határozza meg.

A fotongáz termodinamikája

A fotongáz átlagos energiája

$$\overline{E} = V \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta}_{\Gamma(4)\zeta(4)=3!\frac{\pi^4}{90}},$$

amiből következik a *Stefan-Boltzmann-törvény*

$$\frac{\overline{E}}{V} = \frac{4\sigma}{c} T^4$$

alakja, ahol a σ együttható az ún. *Stefan-Boltzmann-állandó*,

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}.$$

Az üregben lévő fotonok számának várható értéke

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{\eta^2}{e^\eta - 1} d\eta}_{\Gamma(3) \zeta(3) \approx 2.1, 202} \propto T^3.$$

tehát

$$\bar{E} \sim \bar{N} k_B T,$$

de most $\bar{N}(T)$ erősen függ a hőmérséklettől. Az ideális fotongáz nyomásának meghatározásához használhatjuk a (2.11) összefüggés ultrarelativisztikus határesetben érvényes $pV = \bar{E}/3$ alakját. Ebből a sugárzási nyomás

$$p = \frac{4\sigma}{3c} T^4.$$

A fotongáz nyomása tehát nem függ a térfogattól, és izotermikus kompresszibilitása ennek megfelelően végtelen, összhangban a Bose–Einstein-kondenzátum esetében érvényes eredménnyel. Mivel a kémiai potenciál azonosan eltűnik, így a szabadenergia $F = \mu\bar{N} - pV = -pV$, azaz

$$F = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4.$$

Ebből az entrópia illetve a hőkapacitás differenciálással adódik,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma V}{3c} T^3 \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0,$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma V}{c} T^3 \sim \bar{N}(T) k_B.$$

Mindkettő zérushoz tart a III. főtétellel összhangban.

A fenti termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggése alapvetően az $\omega(\mathbf{p}) \sim |\mathbf{p}|$ lineáris diszperzióból következik. Szilárd testekben a hanghullámok (kvantált formában fononok) ugyancsak lineáris diszperzióval rendelkeznek és bozonstatisztikát követnek. Bár diszperziójuk anizotrop, és a fotonoktól eltérően minden hullámszámhoz három, általában különböző energiájú akusztikus módus tartozik, a fononok termodinamikai tulajdonságai rendkívül hasonlítanak a fotongáz termodinamikai tulajdonságaihoz. Példaképp a fotonokhoz hasonlóan a rácsrezgések fajhőjáruléka is $\sim T^3$ viselkedést mutat alacsony hőmérsékleten.¹⁰

¹⁰ A T^3 -ös viselkedés a néhány száz kelvin alatti hőmérsékleteken figyelhető meg, egészen alacsony hőmérsékleten azonban általában más fajhőjárulékok dominálhatnak (elektronok fajhőjáruléka, dinamikus rácshibák fajhőjáruléka, mágneses szennyezések fajhője, stb.).

2.5. Függelék: A Bethe–Sommerfeld-sorfejtésben szereplő integrálok

A Bethe–Sommerfeld-közelítés során a következő integrálok jelentek meg:

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} t^n \frac{1}{4 \operatorname{ch}\left(\frac{t}{2}\right)} dt.$$

Szimmetriaokokból $I_n = 0$ ha n páratlan, továbbá

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} dt = \left[-\frac{1}{e^t + 1} \right]_{t=-\infty}^{\infty} = 1.$$

Általános páros n -re

$$I_n = -2 \int_0^{\infty} t^n \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{e^t + 1} \right) dt = 2n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} \frac{1}{1 + e^{-t}} dt,$$

ahol a nevezőt mértani sorba fejtvé

$$I_n = 2n \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \underbrace{\int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-(k+1)t} dt}_{(k+1)^{-n} \Gamma(n)} = 2 \cdot n! \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^n},$$

végül a számláló alternáló előjelét egy ritkított sor bevezetésére hárítva

$$I_n = 2 \cdot n! \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^n} \right) = 2 \cdot n! (1 - 2^{1-n}) \zeta(n),$$

ahol bevezettük a *Riemann-féle zeta-függvényt*,

$$\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}.$$

A felmerülő rendeknél

$$\zeta(2) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} = \frac{\pi^2}{6} \Rightarrow I_2 = \frac{\pi^2}{3},$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90},$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{95}.$$

2.6. Függelék: A Bose-gáz hőkapacitása a kritikus hőmérséklet felett

A bozongáz T_c feletti hőkapacitásának leírásához tekintsük a

$$\Delta n(T) = n_c(T) - n(T) = n_c(T) - n \quad (T \gtrsim T_c)$$

mennyiséget, vagyis azt a többletsűrűséget, amit még kondenzáció nélkül meg tudna tartani a rendszer (lásd a 2.8. ábrát)! Ez egyrészt a (2.19) összefüggés értelmében

$$\Delta n(T) = n \left[\left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right],$$

másrészt a (2.17) és (2.18) egyenletek szerint

$$\Delta n(T) = \frac{g}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \left[\frac{1}{e^x - 1} - \frac{1}{e^{x+\alpha} - 1} \right] dx \approx \frac{g}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \frac{\alpha e^x}{(e^x - 1)(e^{x+\alpha} - 1)} dx,$$

ahol felhasználtuk, hogy T_c közelében $\alpha = -\beta\mu$ kicsi. Az integrandus az $x \gg 1$ tartományon $\sqrt{x} e^{-(x+\alpha)}$, ami T_c közelében nem érzékeny α értékére. Így az integrandust a teljes integrálási tartományon közelítjük az $x \ll 1$ szerint sorba fejtett alakjával, mert az ez által okozott hiba nem érinti az α szerinti viselkedést. A meghatározandó integrálra helyettesítéssel

$$\int_0^\infty \sqrt{x} \frac{\alpha}{x(x+\alpha)} dx = 2\sqrt{\alpha} \left[\arctg \left(\sqrt{\frac{x}{\alpha}} \right) \right]_0^\infty = \pi\sqrt{\alpha}$$

adódik, amiből a kémiai potenciál hőmérsékletfüggése T_c felett

$$|\mu| = \left[n \frac{\lambda_T^3}{g} \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi}} \left(\left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right) \right]^2 \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 = \tau^2 \quad (2.23)$$

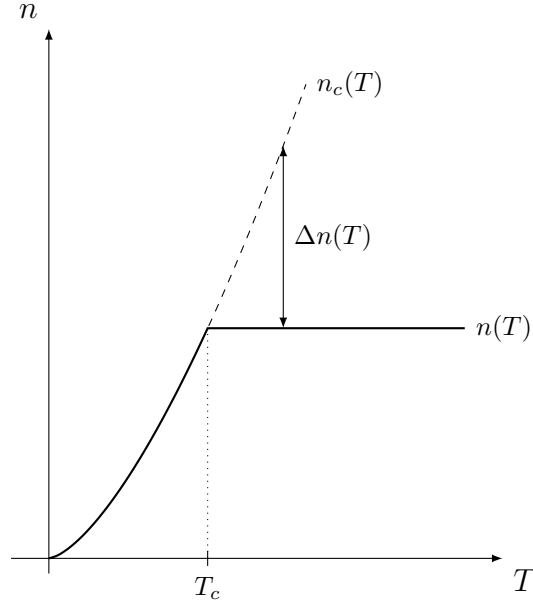
a τ redukált hőmérséklettel.

Az átlagenergia a (2.21) egyenlet jelöléseivel

$$\bar{E}(T) = A \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = A (k_B T)^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \frac{e^{\beta\mu}}{e^x - e^{\beta\mu}} dx,$$

ahol az $e^{\beta\mu}$ *fugacitás* a redukált hőmérséklet vezető rendjében

$$e^{\beta\mu} \approx 1 - K\tau^2$$



2.8. ábra. A kritikus részecskesűrűség és a teljes sűrűség viszonya

K pozitív együtthatóval (utóbbi pontos kifejezése a (2.23) összefüggésből leolvasható). Az integrál nevezőjét a redukált hőmérséklet szerint sorba fejtve

$$\overline{E}(T) = A (k_B T)^{\frac{5}{2}} (1 - K\tau^2) \left[\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^x - 1} dx - K\tau^2 \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(e^x - 1)^2} dx \right]$$

adódik, ami átírva

$$\overline{E}(T) = \overline{E}^*(T) [1 - \tilde{K}\tau^2].$$

Itt \overline{E}^* az energia T_c alatti, (2.21) összefüggés szerinti függvényalakját jelöli, amelyhez egy τ -ban négyzetes korrekció járul a kritikus hőmérséklet felett. A hőkapacitás vezető rendben

$$C_V(T) \approx C_V^*(T) - \frac{\overline{E}^*(T)}{T_c} 2\tilde{K}\tau,$$

ahol ismét $C_V^*(T)$ a $C_V(T < T_c)$ analitikus függvény kiterjesztése T_c fölé. Nyilvánvalóan C_V folytonos $\tau = 0$ -ban, meredeksége viszont ugrik a hőmérséklet függvényében, a változás

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T>T_c} - \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T<T_c} = -2\tilde{K} \frac{\overline{E}^*(T)}{T_c^2}.$$

3. fejezet

Kölcsönható rendszerek I: Kvázirészecskék

Az előző fejezetben tárgyalt ideális gázok esetében feltettük, hogy a gázt alkotó részecskék közötti kölcsönhatás elhanyagolható, legfeljebb a kvantumkorrelációk miatt jelenhetnek meg effektív kölcsönhatások. Ugyanakkor valamilyen (nagyon gyenge) kölcsönhatásra szükség van ahhoz, hogy egy gáz egyensúlyba kerüljön, és valódi rendszerekben mindenképp jelentkezik kölcsönhatás a részecskék között.

Ha a kölcsönhatást egy ε_{kh} karakterisztikus energia jellemzi, és a hőmérséklet nagyon nagy ehhez a skálához képest ($\varepsilon_{kh} \ll k_B T$), akkor a 2. fejezetben bemutatott ideálisgáz-modell jó közelítésnek tekinthető. Az ideális gázt referenciarendszernek tekintve perturbációszámítással a vezető rendű korrekciókat is vizsgálhatjuk magas hőmérsékleten. Ilyen jellegű perturbációszámítással később fogunk foglalkozni.

Másik fontos eset az alacsony hőmérsékleti limesz. Ilyenkor erős kölcsönhatások és hangsúlyosan kvantumos viselkedés jellemzik a rendszereket. Gyakran előfordul, hogy az alacsonyan fekvő (alapállapothoz közeli) gerjesztett állapotok szabadon terjedő független részecskéknek tekinthetők. Az ilyen, a bonyolult kölcsönható rendszer viselkedéséből előtűnő, effektíve nemkölcsönható gázként viselkedő objektumokat Landau nyomán *kvázirészecskéknek* nevezzük. A szilárdtest-fizikai tanulmányok során ez a kérdéskör már előfordult, ezért itt csak röviden foglalkozunk vele.

Például szilárd testekben az elemi gerjesztések (pl. rácsrezgések) energiája $\varepsilon(\mathbf{p}) = \hbar\omega(\mathbf{p})$ diszperziós reláció szerint alakul, ahol \mathbf{p} a kváziimpulzus, $\omega(\mathbf{p})$ pedig a rezgési módus körfrekvenciája. A rendszerrel csak ilyen, megfelelő impulzus-energia párosításokkal tudunk energiát közölni, mintha ténylegesen részecskéket gerjesztenénk. Alacsony hőmérsékleten ezek a kvázirészecskék jó közelítéssel függetlennek tekinthetők. A *fononok* a kristályrács rezgéseinek megfelelő kollektív gerjesztések, esetükben a kölcsönhatás hiányának feltétele a kristálypotenciál harmonikus közelítése.

Másik példának tekinthetjük az elektronokat szilárd testekben. A szabályos kristályrács a nemkölcsönható elektronokat Bloch-elektronokká alakítja, amelyek a rácsban

akadálytalanul tudnak haladni. A valóságban azonban az elektronok között igen erős Coulomb-kölcsönhatás is fellép, ami korántsem elhanyagolható az elektronok szokásos távolsága mellett. Érdekes módon azonban a makroszkopikus számú részecskét tartalmazó, rendkívül bonyolult és erősen kölcsönható elektronrendszer alacsony energiájú gerjesztései gyakran független kvázielektronok módjára viselkednek, csak a szabad elektron fizikai paraméterei helyett valamilyen effektív értékekkel kell őket jellemezni. Ennek a tapasztalatnak az elterjedt megfogalmazása, hogy „a kölcsönhatás felöltözteti a részecskét”, ezért a sávot formáló részecskék (elemi gerjesztések) nem egyszerűen Bloch-elektronok, bár sok tekintetben hozzájuk hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek (spinjük van, kváziimpulzusuk megmarad, és a töltésük az elemi töltés).

Általánosan a kvázirészecskéket két csoportba oszthatjuk. Az egyikbe a *kollektív gerjesztések* tartoznak; esetükben nem lehet a kölcsönható rendszer egyes részecskéihez rendelni a kvázirészecskét (például a rácsrezgéseknél a fononok, spinhullámoknál a magnonok megjelenése). Ezek a bozonok statisztikáját követő kvázirészecskék, és a mögöttük álló rendszer részecskéi közötti kölcsönhatás megszűnése esetén maguk is eltűnnek. A másik csoportba az *egyrészecskés gerjesztések* tartoznak; ez esetben a kölcsönható rendszer egyes részecskéit felöltözteti a kölcsönhatás (például kvázielektronok szilárd testekben). Az ilyen kvázirészecskék általában fermionok, és a kölcsönhatás megszüntetésével a csupasz részecskébe mennek át.¹ Ugyanakkor az egyrészecskés gerjesztések és a kollektív gerjesztések fogalma gyakran nem túl megalapozott. Kölcsönható bozonok esetében például az impulzus csökkentésével a szabad atomoknak megfelelő gerjesztések fokozatosan hanghullámmá alakulnak át.

3.1. Fermi-folyadékok

Tekintsünk egy N részecskéből álló ideális Fermi-gázt! Fokozatosan (adiabatikusan) kapcsoljuk be a részecskék közti kölcsönhatást, és tegyük fel, hogy a rendszer energiaszintjei csak eltolódnak, de osztályozásuk nem változik meg! Másképp fogalmazva, az így kapott *Fermi-folyadék* és az ideális Fermi-gáz elemi gerjesztései kölcsönösen megfeleltethetőek egymásnak.²

Ideális Fermi-gáz esetében a legegyszerűbb gerjesztés, amikor a részecskék számát eggyel növelve a Fermi-energia fölé helyezünk egy $\varepsilon_s^0(\mathbf{p})$ energiájú, \mathbf{p} impulzusú elektront, vagy hasonlóan, a Fermi-nívó alól ($\varepsilon_s^0(\mathbf{p}) < 0$) eltávolítunk egy elektront, lyukat hozva létre. Ezek a gerjesztések az alapállapot $n_s^0(\mathbf{p})$ (impulzusfüggő) betöltési számhoz képest

¹Egyes szerzők csak az utóbbi típust nevezik kvázirészecskének, az előbbi csoportra pedig csak a kollektív gerjesztés elnevezést használják.

²Ez a feltevés nem minden esetben teljesül, például szupravezetés esetén egy gyökeresen új állapot megjelenéséhez vezet a kölcsönhatás.

egy $\delta n_s^0(\mathbf{p})$ eltérésként jelentkeznék. A gerjesztett állapot energiája

$$E = \sum_{s\mathbf{p}} \varepsilon_s^0(\mathbf{p}) [n_s^0(\mathbf{p}) + \delta n_s^0(\mathbf{p})] = E_0 + \sum_{s\mathbf{p}} \varepsilon_s^0(\mathbf{p}) \delta n_s^0(\mathbf{p}),$$

ahol az alapállapot energiája

$$E_0 = g \sum_{p < p_F} \varepsilon^0(\mathbf{p}).$$

A Fermi-folyadék állapotban a kölcsönhatás bonyolítja a helyzetet. Egy Fermi-folyadékban a kölcsönhatást adiabatikusan bekapcsolva azonban az ideális gáz egy elektront (lyukat) tartalmazó gerjesztett állapotából a kölcsönható rendszer egy gerjesztett állapotát kapjuk, melynek energiája $\varepsilon_s(\mathbf{p})$ energiával magasabb a kölcsönható rendszer alapállapot energiájánál, és mely ugyanazokkal a kvantumszámokkal rendelkezik, mint a nemkölcsönható gerjesztett állapot. Ekkor $\varepsilon_s(\mathbf{p})$ az elemi gerjesztés (kvázirészecske) energiája. A kis energiájú gerjesztések felépíthetők ilyen kvázirészecskékből, és jellemezhetők azok $\delta n_s(\mathbf{p})$ eloszlásával. Kis kvázirészecske-sűrűség esetén a gerjesztések energiája vezető rendben összeadódik:

$$E = E_0 + \sum_{s\mathbf{p}} \varepsilon_s(\mathbf{p}) \delta n_s(\mathbf{p}) + \dots$$

A kvázirészecske-spektrum így definíció szerint

$$\varepsilon_s(\mathbf{p}) = \left. \frac{\delta E}{\delta n_s(\mathbf{p})} \right|_{\delta n_s(\mathbf{p})=0}. \quad (3.1)$$

Az elektronok közötti kölcsönhatás eredményeként azonban véges kvázirészecske-sűrűség mellett a kvázirészecskék is kölcsönhatnak egymással, és ennek megfelelően az összenergia is módosul:

$$E \rightarrow E_0 + \sum_{s\mathbf{p}} \varepsilon_s(\mathbf{p}) \delta n_s(\mathbf{p}) + \sum_{s,\mathbf{p},s',\mathbf{p}'} U^{ss'}(\mathbf{p},\mathbf{p}') \delta n_s(\mathbf{p}) \delta n_{s'}(\mathbf{p}') + \dots,$$

ahol a kvázirészecskék sűrűségét és az ennek megfelelő kölcsönhatási tagokat kicsinek tesszük fel.

A továbblépéshez szükségünk lesz a Fermi-rendszer entrópiájának kifejezésére. Először tekintsük az ideális Fermi-gázt! Osszuk fel az impulzusteret d^3p térfogatú cellákra, és tegyük fel, hogy $n_s(\mathbf{p}) \equiv \Theta(p - p_F) + \langle \delta n_s(\mathbf{p}) \rangle$ lassan változó függvény! Ekkor az i -edik cellában $g_i = V d^3p/h^3$ állapot található, melyek közül átlagosan $n_i = g_i n_s(\mathbf{p}_i)$ van betöltve, ahol \mathbf{p}_i az i -edik cellához rendelt kváziimpulzust jelöli. Ennek megfelelően az i -edik cellához rendelt lehetséges állapotok száma

$$\Omega_i(n_i) = \frac{g_i!}{n_i!(n_i - g_i)!},$$

és egy megadott $n_s(\mathbf{p})$ eloszláshoz

$$\Omega_{tot}(\{n_i\}) = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(n_i - g_i)!}$$

számú mikroállapot tartozik. Ennek megfelelően a rendszer entrópiája

$$S = k_B \sum_i \ln \Omega_i = -k_B \int \sum_s [n_s(\mathbf{p}) \ln n_s(\mathbf{p}) + (1 - n_s(\mathbf{p})) \ln (1 - n_s(\mathbf{p}))] V \frac{d^3p}{h^3}.$$

Miután a kölcsönható Fermi-folyadék illetve a nemkölcsönható Fermi-gáz állapotai közti megfeleltetés egyértelmű, ezért kölcsönható rendszer entrópiája is a fenti alakú kell legyen.

Az $n_s(\mathbf{p})$ betöltési szám egyensúlyi értékét az entrópia állandó energia illetve részecskeszám melletti minimalizálásával kaphatjuk meg. Elhanyagolva a kölcsönhatási tagot, az energia és a részecskeszám variáltjai kifejezhetők $\delta n_s(\mathbf{p})$ segítségével:

$$\delta N = \sum_{s\mathbf{p}} \delta n_s(\mathbf{p}), \quad \delta E = \sum_{s\mathbf{p}} \varepsilon_s(\mathbf{p}) \delta n_s(\mathbf{p}).$$

Az energia illetve a részecskeszám értékét tehát Lagrange-multiplikátorokkal rögzítve a következő betöltésszám-függvény adódik:

$$n_s(\mathbf{p}) = \frac{1}{\exp [\beta (\varepsilon_s(\mathbf{p}) - \mu)] + 1}. \quad (3.2)$$

A kvázirészecskék közötti kölcsönhatást is figyelembe véve teljesen hasonlóan járhatunk el. Ekkor is egy Fermi-eloszlást kapunk, ekkor azonban a kölcsönhatás módosítja a kvázirészecskék energiáját, $\varepsilon_s(\mathbf{p}) \rightarrow \tilde{\varepsilon}_s(\mathbf{p})$, és ennek megfelelően (3.2) egy implicit egyenletet jelent $n_s(\mathbf{p})$ -re nézve.

A kvázirészecske-kép akkor alkalmazható sikerrel, amennyiben a kvázirészecskék $\varepsilon(\mathbf{p}) \sim T$ energiájához képest elhanyagolható egymáson való szórási rátájuk ($\Gamma \sim T^2$), azaz a hőmérséklet elegendően alacsony.

Egészen alacsony hőmérsékleten a Fermi-folyadék leírás tovább egyszerűsödik. Az ideális gáz egyrészecske-spektrumát a kémiai potenciál közelében linearizálva bevezettük a v_F *Fermi-sebességet*:

$$\varepsilon^0(p) - \mu^0 \approx \frac{p_F}{m} (p - p_F) = v_F (p - p_F),$$

ahol m a fermionok tömege. Ezzel analóg módon a kölcsönható Fermi-folyadékban

$$\varepsilon(p) - \mu \approx \frac{p_F}{m^*} (p - p_F),$$

ahol az m^* *effektív tömeg* definíciója

$$m^* = \frac{p_F}{v_F} = p_F \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \Big|_{p=p_F} \right)^{-1}.$$

Tehát a Fermi-folyadék alacsony energiás gerjesztései olyanok, mint renormált tömegű nemkölsönható elektronok. Az alacsony hőmérsékleti termodinamika így megkapható az ideális Fermi-gázra kapott eredményekből, csak a szabad elektron tömege helyett az effektív tömeggel kell számolnunk. A hőkapacitás például lineárisan tart nullához, és

$$C_V = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = V k_B^2 T \frac{m^* p_F}{3 \hbar^3},$$

tehát a $C_V = \gamma T$ hőkapacitás meredeksége $\gamma \propto m^*$. Az effektív tömeg így mérhető a fajhőn keresztül. Ilyen mérésekből tudjuk, hogy az effektív tömeg a legtöbb fémekben nagyságrendileg egyezik a szabad elektron tömegével, de egyes, úgynevezett nehézfermion-rendszerekben akár 2-4 nagyságrenddel nagyobb is lehet annál. Ilyen például többféle cérium- és uránalapú vegyület, amelyekben az elektronok közötti erős korrelációs effektusok vezetnek az effektív tömeg ilyen mértékű növekedéséhez. Szintén Fermi-folyadékként értelmezhető a neutroncsillagokbeli erősen kölcsönható, nagy sűrűségű nukleonfolyadék is.

3.2. Fononok

3.2.1. Rácsrezgések

A szilárd testekben terjedő kvantált rácsrezgések, a *fononok* kollektív gerjesztések. Ebben a fejezetben röviden átvizsgáljuk a szilárdtest-fizikában a fononokról tanultakat, és megvizsgáljuk termodinamikájukat.

A szilárd testek rácsrezgései leírása a rácsot alkotó atomok által érzett

$$U(\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$$

potenciállal kezdődik, ahol $\mathbf{r}_i(t)$ az i . M_i tömegű atom helye. Klasszikusan arra gondolhatunk, hogy zérus hőmérsékleten minden atom nyugalomban van, kijelölve a kristálypotenciál minimumát. Véges hőmérsékleten az egyes atomok valamilyen rezgést végeznek saját egyensúlyi helyzetük körül. Adiabaticus közelítést alkalmazunk, vagyis csak a rácsatomok helykoordinátáinak függvényében írjuk fel a rácspotenciált, mivel feltesszük, hogy az elektronrendszer pillanatszerűen követi a rácsatomok konfigurációjának változását, és a rácsatomok az elektronrendszer *átlagos* hatását érzik csak.

Az olvadáspontnál jóval alacsonyabb hőmérsékleten feltehető, hogy az atomok az egyensúlyi helyzetüktől csak kicsit mozdulnak el, és így a potenciál parabolikus jellegét

érzik a minimum közelében. A mechanikában a kis rezgések elmélete keretében kezelhető ez a probléma: meg kell keresni a normálmódusokat, amelyek már független oszcillátorokként kezelhetők. A *harmonikus közelítés*³ értelmében a kristálypotenciált másodrendig sorba fejtjük az atomok egyensúlytól való $\mathbf{u}(t)$ kitérése szerint,

$$U(\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) \approx U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{u}_i(t) \underline{\underline{\Phi}}_{ij} \mathbf{u}_j(t),$$

ahol az első rend a lokális minimum jelenléte miatt nem jelenik meg, és $\underline{\underline{\Phi}}_{ij}$ a kristálypotenciál másodikderivált-tenzora az i . és j . atom egyensúlyi kitérése szerint, az egyensúlyi helyzetben kiértékelve. Az atomok egyensúlyi helyzetektől való kitéréseire vonatkozó mozgásegyenlet

$$M_i \ddot{\mathbf{u}}_i(t) = - \sum_j \underline{\underline{\Phi}}_{ij} \mathbf{u}_j(t). \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

A harmonikus közelítés miatt minden atomra ható erő az összes kitéréssel lineáris kapcsolatban van. Ez mechanikailag annak felel meg, mintha az összes atom rugókkal lenne összekapcsolva, amelyek rugóállandóit a $\underline{\underline{\Phi}}$ tenzorok adják meg. A periodikus rács miatt a differenciálegyenlet megoldása kereshető Fourier-sor formájában; természetesen az időfüggést harmonikusnak lehet venni.

Az egyszerűség kedvéért azt az esetet tekintjük, amikor egy elemi cellában egyetlen atom van. Ilyenkor, feltételezve, hogy a \mathbf{q} hullámszámvektorhoz $\omega(\mathbf{q})$ sajátfrekvencia tartozik, a következő homogén, lineáris egyenletet kapjuk:

$$\omega^2(\mathbf{q}) u_\alpha(\mathbf{q}) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_\beta(\mathbf{q}),$$

ahol $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ Descartes-koordinátákat jelölnek, és

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_m \left[\underline{\underline{\Phi}}_{m0} \right]_{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_m}$$

pedig a *dinamikai mátrix*. A sajátfrekvenciák négyzeteit tehát a

$$\det [D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \delta_{\alpha\beta}] = 0$$

karakterisztikus egyenlet megoldásai adják, amelyek minden egyes \mathbf{q} értékhez a 3×3 -as dinamikai mátrix sajátértékei. Minden \mathbf{q} -hoz három pozitív $\omega_\lambda^2(\mathbf{q})$ sajátérték, valamint ezeknek megfelelő $e_\beta^\lambda(\mathbf{q})$ normált sajátvektor, úgynevezett polarizációs vektor tartozik:

$$\sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\beta^\lambda(\mathbf{q}) = \omega_\lambda^2(\mathbf{q}) e_\alpha^\lambda(\mathbf{q}). \quad (\lambda = 1, 2, 3)$$

³A harmonikus közelítés természetesen nem ad számot az olyan anharmonikus effektusokról, mint a hőtágulás.

A dinamikai mátrix hermitikus tulajdonsága miatt a polarizációs vektorok 3-dimenziós teljes ortonormált rendszert alkotnak. Segítségükkel minden elmozdulás a $Q_\lambda(\mathbf{q}, t)$ normálkoordináták szerint felírható

$$\mathbf{u}_i(t) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \mathbf{e}^\lambda(\mathbf{q}) Q_\lambda(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i}$$

alakban, és a rendszer dinamikája független harmonikus oszcillátorok segítségével értelmezhető:

$$\ddot{Q}_\lambda(\mathbf{q}, t) = \omega_\lambda^2(\mathbf{q}) Q_\lambda(\mathbf{q}, t).$$

A hullámszámtérben csak az első Brillouin-zóna N pontja felel meg különböző normál módusoknak (ahol N a cellák száma a szilárd testben), így egy elemi cellánként egy atomot tartalmazó rendszerben a 3 különböző λ indexszel együtt összesen $3N$ független normál módus van: a Brillouin-zóna minden \mathbf{q} hullámszámához 3 módus tartozik. Ha cellánként nem 1, hanem p atom van, akkor egy \mathbf{q} vektorhoz $3p$ független normál módus tartozik, vagyis $3p$ diszperziós ág alakul ki. Ezek közül 3 mindig teljesíti az $\omega(\mathbf{q} = 0) = 0$ feltételt, ezek az akusztikus módusok.⁴ A maradék $3(p - 1)$ módus úgynevezett optikai módus, az ezeknek megfelelő gerjesztési ágak $\mathbf{q} = 0$ -nál nem 0-ból indulnak. Az akusztikus elnevezés arra utal, hogy a gerjesztések a kis \mathbf{q} határesetében a hanghullámoknak felelnek meg, az optikai pedig arra, hogy ionrácsokban a megfelelő módusokat optikailag lehet gerjeszteni. A három akusztikus ág izotrop anyagban 2 transzverzális és 1 longitudinális ágra osztható, de általános esetben minden sajátmódusnak van a terjedési iránnyal párhuzamos és arra merőleges komponense is.

A (3.2.1) klasszikus egyenlettel a rácsrezgések problémáját harmonikus közelítésben visszavezettük $3N$ (általános esetben $3Np$) független oszcillátorra. Ezeket kvantálva a rácsrezgések Hamilton-operátora $3N$ darab független harmonikus oszcillátort ír le, az egyes oszcillátorok lehetséges energiaszintjei $(\frac{1}{2} + m_\lambda(\mathbf{q}))\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})$, ahol az $m_\lambda(\mathbf{q})$ egész számok gerjesztési szinteket jelölnek. A fotonokhoz hasonlóan az energiaszinteket illetve a hozzájuk tartozó kvantumállapotot értelmezhetjük úgy is, hogy a rendszerben ekkor $m_\lambda(\mathbf{q})$ darab $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})$ energiájú „részecske” tartózkodik. Ezeket a kvázirészecskéket nevezzük *fononoknak*, $m_\lambda(\mathbf{q})$ pedig a (λ, \mathbf{q}) módus betöltési száma. A fononok tehát a kristályrács rezgéseinek kollektív gerjesztései, hiszen egy normálkoordináta valamennyi atom járulékát hordozza. Egy fonon energiáját $\varepsilon_\lambda(\mathbf{q}) = \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})$, kváziimpulzusát $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ adja (ez utóbbi határozatlan $\hbar\mathbf{G}$ erejéig, ahol \mathbf{G} tetszőleges reciprok rácsvektor).

⁴Az akusztikus módusok a $\mathbf{q} \rightarrow 0$ limeszben a kristályrács translációinak felelnek meg, ezért az ezekhez a rezgésekhez tartozó körfrekvencia zérus. Ez azzal áll összefüggésben, hogy a kristályrácsban spontán sérül a tér folytonos eltolási invarianciája, és az ilyen szimmetriasértéshez az ún. Goldstone-tétel szerint mindig tartoznak olyan gerjesztések, amelyekre $\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \omega(\mathbf{q}) = 0$.

3.2.2. Fononok termodinamikája

A nemkölcsönható fononok, vagyis a kvantált rácsrezgések harmonikus közelítésben sok szempontból hasonlóak a fotonokhoz. Mivel gerjesztések, számuk nem állandó, így a kémiai potenciál értéke itt is 0 lesz. Egy állapotban sok fonon lehet, ezért statisztikájukat a Bose–Einstein-eloszlás írja le. Az akusztikus fononok diszperziós relációja kis \mathbf{q} -ra szintén lineáris, ahol a fénysebesség szerepét a hangsebesség veszi át. Fontos különbség, hogy a módusok száma a fotonoknál végtelen, míg a fononoknál $3Np$ (ebből $3N$ módus akusztikus), és hogy a fononok esetében a hangsebesség általában nem izotrop.

T hőmérsékleten a fononok átlagos energijárulékát

$$E_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}) \left[n_{\lambda}(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right]$$

adja meg, ahol az átlagos betöltési számot az

$$n_{\lambda}(\mathbf{q}) = \langle m_{\lambda}(\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q})} - 1}$$

Bose–Einstein-statisztika szolgáltatja.

Az alacsony hőmérsékleti viselkedésben az akusztikus fononok meghatározóak, hiszen az optikai ágak energiája általában az egész Brillouin-zónában nagy. Alacsony energián a 3 akusztikus ág diszperziós relációja lineáris,

$$\varepsilon_i(\mathbf{p}) = c_i(\hat{\mathbf{p}}) p, \quad (i = 1, 2, 3)$$

ahol $c_i(\hat{\mathbf{p}})$ -k a megfelelő hangsebességek, amelyek függnek a fonon kváziimpulzusának $\hat{\mathbf{p}}$ irányától.

Egyetlen ág járuléka alacsony⁵ hőmérsékleten, a zérusponthoz eltekintve

$$E_{\text{ph}}^i = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar \omega_i(\mathbf{q})}{e^{\frac{\hbar \omega_i(\mathbf{q})}{k_B T}} - 1} = \int \frac{\hbar \omega_i(\mathbf{q})}{e^{\frac{\hbar \omega_i(\mathbf{q})}{k_B T}} - 1} \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 q,$$

amiből körfrekvencia szerinti integrálásra áttérve

$$E_{\text{ph}}^i = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2 d\omega}{c_i^2} \frac{1}{c_i} = \frac{V \pi^2}{30 \hbar^3} \frac{1}{c_i^3} (k_B T)^4.$$

A három akusztikus ág együttes járuléka így

$$E_{\text{ph}}|_{T \rightarrow 0} = \frac{V \pi^2}{30 \hbar^3} \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} + \frac{1}{c_3^3} \right) (k_B T)^4,$$

⁵Elég alacsony hőmérsékleten ahhoz, hogy a diszperziós relációnak az $\varepsilon_i = c_i p$ lineáris kapcsolattól eltérő részén lévő állapotok betöltése elhanyagolható legyen.

tehát $T = 0$ közelében a fotonokhoz hasonlóan a fonongáz hőkapacitása is $C_V \propto T^3$, ami nem meglepő, hiszen ugyanúgy lineáris diszperziós relációjú bozonokkal van dolgunk.⁶

Valódi anyagok alacsony hőmérsékleti hőkapacitását mérve számos szigetelőben ez a köbös hőmérsékletfüggés jelentkezik. Fémes rendszerekben azonban jelen van a vezetési elektronok hőmérséklettel lineárisan skálázó fajhőjáruléka (lásd a Fermi-folyadék elméletet a 3.1. fejezetben), ami alacsony hőmérsékleten meghatározza a hőkapacitás lefutását. Általában az alacsony hőmérsékleti hőkapacitás hőmérsékletfüggése fontos információt nyújt a kis energiájú gerjesztések természetéről.

Az előbbi levezetésben az integrál határát kiterjesztettük a Brillouin-zónáról az összes momentumra. Ezt az tette lehetővé, hogy alacsony hőmérsékletre szorítkoztunk, és a magasabban fekvő gerjesztési állapotokat figyelmen kívül lehetett hagyni. Ezzel exponenciálisan kis hibát követtünk csak el. Magasabb hőmérsékleten figyelembe kell vennünk a Brillouin-zóna véges méretét, a lineáristól eltérő diszperziót, illetve az esetleges optikai módusokat is. A fononok úgynevezett *Debye-modellje* az utóbbiakat továbbra is elhanyagolja, de így is jól értelmezhető eredményt ad a hőkapacitás hőmérsékletfüggésére. A modell a Brillouin-zónát egy vele azonos térfogatú gömbbel helyettesíti, melyen belül izotrop lineáris diszperziót tételez fel. A modellben megjelenő maximális körfrekvencia az ω_D *Debye-frekvencia*. Ennek megfelelően átírjuk a fenti integrált (itt az egyszerűség kedvéért elhanyagoljuk a hangsebességek közötti különbséget):

$$E_{\text{ph}} = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{c^3} d\omega,$$

ahol az állapotsűrűség integráljának a módusok számát kell adnia:

$$3 \int_0^{\omega_D} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = 3N,$$

ahonnan $\omega_D^3 = 6N\pi^2 c^3/V$. A Debye-frekvencia az atomok sűrűségétől függ, és azt fejezi ki, hogy az atomok távolságánál rövidebb hullámhosszú rezgések nem tudnak terjedni a szilárd testben. Értéke nagyságrendi becslést ad a legmagasabb gerjeszthető frekvenciára. Segítségével a $k_B T_D = \hbar\omega_D$ összefüggésen keresztül bevezethető a T_D *Debye-hőmérséklet*, amivel

$$E_{\text{ph}} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 3Nk_B T D_3 \left(\frac{T_D}{T} \right),$$

⁶Az analógia alapja, hogy a fononok sem hatnak kölcsön egymással, ami harmonikus közelítésben teljesül. A kristálypotenciál anharmonikus komponensei azonban a fononok szóródásához és bomlásához vezetnek, ami elengedhetetlen a valódi szilárd testekben tapasztalható termalizáció biztosításához.

ahol

$$D_3(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

a harmadrendű Debye-függvény. Az $x \rightarrow \infty$ határesetet vizsgáltuk az alacsony hőmérsékleti viselkedés tanulmányozásánál. Magas hőmérsékleten a könnyen igazolható $\lim_{x \rightarrow 0} D_3(x) = 1$ összefüggés miatt visszkapjuk az ekvipartíció tételének, illetve ebben a konkrét esetben a Dulong–Petit-szabálynak megfelelő összefüggést: $E_{\text{ph}} = 3Nk_B T$. Ennek megfelelően a hőkapacitás $\sim T^3$ viselkedése a T_D Debye-hőmérséklet felett telítődik.

3.3. Szuperfolyékonyság

3.3.1. A hélium-4 fázisátalakulása

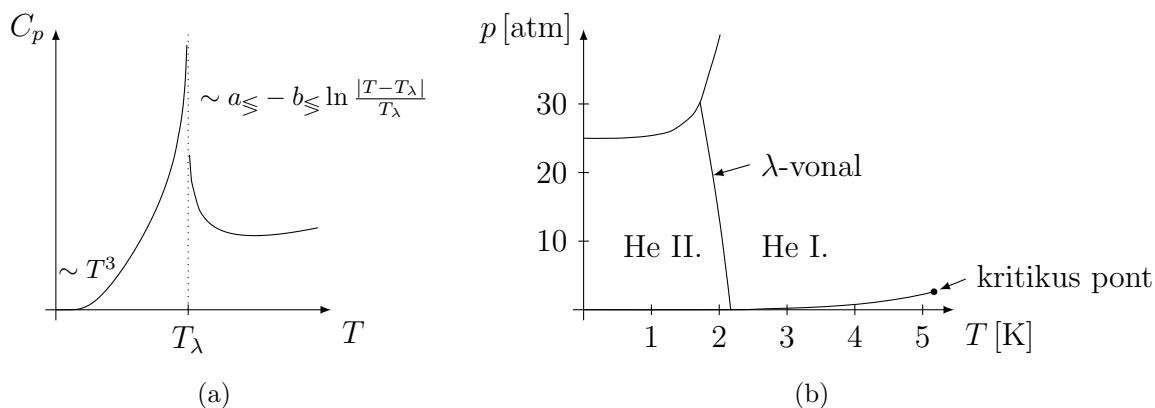
A ^4He atom 4 nukleonból (2 proton, 2 neutron) és 2 elektronból áll. Ezek az alkotóelemek mind fermionok (félegész spinnel), így a teljes atom bozonként viselkedik (ellentétben a ^3He izotóppal). Légköri nyomáson a gáz 4,2 K hőmérsékleten cseppfolyóssá válik.⁷ A hélium az atomok kis tömege és a közöttük lévő csekély kölcsönhatás miatt még abszolút zérus hőmérsékleten sem fagy meg normál nyomáson, mivel az atomok zérusponti mozgása túl nagy. Azonban a folyadékot a forráspont alatt tovább hűtve jellegzetes csúcs jelentkezik az izobár hőkapacitásban, $T_\lambda = 2,17$ K hőmérsékleten. A hőkapacitás jellegzetes alakja miatt ezt a hőmérsékletet *lambda-pontnak* nevezzük (lásd a 3.1(a). ábrát). Ennél alacsonyabb hőmérsékleteken a hélium továbbra is folyadék marad, a hőkapacitásban jelentkező csúcs azonban valamilyen fázisátalakulásra utal. Bozonokról lévén szó, felmerül a Bose-kondenzáció lehetősége. Bár rokon jelenségről van szó, fontos azonban szem előtt tartanunk, hogy a valódi hélium-4 erősen kölcsönható gáz, a Bose–Einstein-kondenzáció fogalmát viszont ideális bozonokat feltételezve vezettük be. A héliumot ideális gáznak tekintve, azonos sűrűség mellett 3,2 K adódna kondenzációs hőmérsékletnek, ami jelentősen nagyobb, mint a lambda-ponthoz tartozó hőmérséklet.

Másik különbség, hogy a hőkapacitásban szereplő csúcs nem „cusp”-szingularitás (lásd a 2.6(b). ábrát), hanem logaritmikus divergencia:

$$C_p \sim a_{\leq} - b_{\leq} \ln \frac{|T - T_\lambda|}{T_\lambda}.$$

⁷Először a holland Heike Kamerlingh Onnesnek sikerült cseppfolyósítania a héliumot 1908-ban. A héliumnak mint hűtőközegnek a segítségével felfedezte a szupravezetést, és megnyitotta az utat az alacsony hőmérsékletű rendszerek vizsgálata előtt. A szuperfolyékonyság felfedezése Pjotr Kapica nevéhez fűződik.

A kifejezésben szereplő konstansok alsó indexe arra utal, hogy értékük T_λ alatt és felett eltérő. További különbség, hogy az ideális Bose-kondenzátum fajhőjének $\sim T^{3/2}$ skálázásával szemben a szuperfolyékony ^4He fajhője T^3 szerint tart nullához. Ez arra utal, hogy az alacsonyenergiás gerjesztések spektruma hangszerű, $\varepsilon(\mathbf{p}) \approx c|\mathbf{p}|$, ellentétben a nemkölsönható Bose-gáz $\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$ spektrumával.



3.1. ábra. (a) Folyékony hélium-4 hőkapacitása a λ -pont közelében (légköri nyomáson $T_\lambda \approx 2,17$ K) (b) Hélium-4 fázisdiagramja

Eltérve az 1 atm légköri nyomástól feltérképezhető a ^4He fázisdiagramja. A fagyás-pont- és a forráspontgörbék között helyezkedik el a folyékony hélium I. illetve II. fázisa, amelyeket a λ -vonal választ el egymástól (3.1(b). ábra).

3.3.2. Hélium-II

A II. fázisú hélium-4 olyan rendkívüli tulajdonságokat mutat, amelyek miatt ezt az állapotot *szuperfolyékony*nak nevezzük. Ez a szuperfolyékony fázis nem más, mint egy erős kölcsönhatás jelenlétében létrejövő Bose-kondenzátum. Megjegyezzük, hogy a kölcsönhatásnak meghatározó szerepe van ebben az állapotban, nélküle ugyanis a kondenzátum nem viselkedne szuperfolyadékként.

Viszkozitás

A II. fázisban a hélium η viszkozitása függ a viszkozitásmérés módjától, és bizonyos mérési módszerek esetén zérusnak adódik. Vékony csőben a közeg áramlása nem csillapodik ($\eta = 0$), egy zárt gyűrűben folyamatosan áramolhat az anyag (emlékeztetve a szupravezető gyűrűkben fennmaradó köráramokra). Ugyanakkor Elefter Andronikasvili kimérte, hogy a szuperfolyadékba merülő, egymáshoz közeli koaxiális korongokból álló torziós inga periódusidejének és csillapodásának változása arra utal, hogy a korongokhoz

szuperfolyadék tapad, így a viszkozitás $\eta \neq 0$ (3.2(a). ábra). Érdekes módon a mért viszkozitás nagyjából egyezett a szokványos hélium-I viszkozításával. A kísérlet eredményei szerint a mozgó folyadéktömeg tehetetlenségi nyomatéka nem felelt meg a hélium teljes tömegének, ráadásul $T = 0$ K hőmérséklethez tartva az inga periódusideje közelített vákuumbeli értékéhez.

Hővezetés

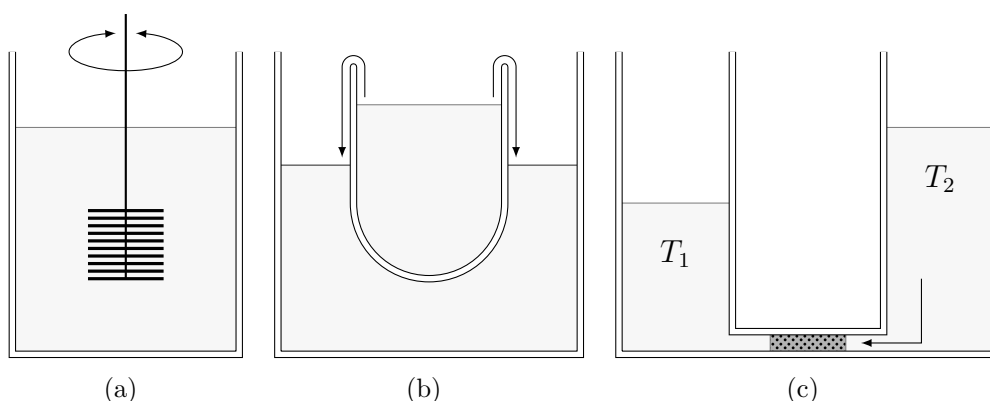
Egy másik meglepő tulajdonsága a szuperfolyadéknak, hogy a hőmérsékletet T_λ alá csökkentve egyik pillanatról a másikra abbamarad a közegben a forrás, majd buborékképződés nélkül párolog a szuperfolyadék. Ez a szuperfolyadék hihetetlenül jó hővezetésére utal. Bármilyen apró hőmérsékletingadozás azonnal kiegyenlítődik a teljes mintában, így nem jöhetnek létre a forrást okozó térbeli fluktuációk, akkor sem, ha a szuperfolyadékot körülvevő edény melegebb a forráspontnál. Ez részben a hőterjedés szokatlan mechanizmusával áll kapcsolatban: a hő nem diffúzióval, hanem hullámként terjed a szuperfolyadékban. Ezt a hőhullámot *második hangnak* is nevezik.

Ugyancsak a kivételesen jó hővezetéssel magyarázható az a sajátos tulajdonság is, hogy egy nyitott edényből „kimászik” a szuperfolyadék, vékony filmet alkotva az edény felszínén (zárt edénynek pedig a teljes belső oldalát bevonja az anyag). Szuperfolyadékba mártott nyitott edény esetén addig kúszik ki vagy be a szuperfolyadék az edényből, amíg ki nem egyenlítődik a külső és a belső (szuper)folyadékszint (3.2(b). ábra). A hétköznapi tapasztalatainknak szögesen ellentmondó jelenség magyarázata az, hogy ha a hélium nedvesíti az edény falát, akkor energetikailag kedvező filmet képeznie a felszínén. Elegendően vékony filmben legyőzheti a felületi kohézió a nehézségi erőt, így a szuperfolyadék kikúszhat az edényből. Szokványos folyadékokban ezt azért nem tapasztaljuk, mert az ehhez szükséges filmvastagság annyira kicsi, hogy a filmben jelenlévő folyadékmennyiség azonnal elpárologna. Szuperfolyékony héliumban azonban a filmet érő termikus gerjesztés azonnal elvezetődik a tömbi szuperfolyadékba, így makroszkopikus területekre kiterjedhet a film.

Mechanokalorikus és termomechanikai hatás

Érdekes jelenséget tapasztalunk, ha a szuperfolyadékot két edénybe öntjük, melyek porózus anyaggal töltött kapillárisokkal vannak összekötve (lásd a 3.2(c). ábrát). Ha a két edényben a folyadékszint eltér, akkor az így fellépő nyomáskülönbség anyagot présel át az alacsonyabb folyadékszintű edénybe. Az érdekesség az ezzel járó *mechanokalorikus hatás*: a hátramaradó szuperfolyadék hőmérséklete emelkedni fog, míg az alacsonyabb folyadékszintű tartály hőmérséklete csökken. Ez épp ellentétes azzal, amit egy normál folyadéktól várnánk, hiszen a porózus anyagon a részecskéknek át kellene diffundálniuk, így a nagyobb mozgási energiájú részecskéknek nagyobb arányban kellene távozniuk, lehűtve a visszamaradó anyagot.

A jelenség fordítottja a *termomechanikai hatás*. Ha a fenti elrendezésben azonos szuperfolyékony folyadékszintek mellett az egyik oldalt elkezdjük melegíteni, akkor a kapillárison folyadék áramlik át a másik oldalra. A termodinamika második törvénye szerint hő nem terjedhet spontán módon a melegebb helyről a hidegebb felé, ezért fel kell tételeznünk, hogy a hidegebb helyre nyomuló folyadék nem szállít hőt! Ennek a jelenségnek látványos megnyilvánulása a *szökőkút-effektus*. Szuperfolyékony héliumot tartalmazó edénybe függőleges kapillárist helyezünk, amelynek egyik vége a felszín fölé ér. A másik végét porózus anyaggal vesszük körül, majd melegítés céljából megvilágítjuk. A megnövekedett nyomás a folyadékot szökőkútszerűen kilöveli a kapillárison.



3.2. ábra. (a) Az Andronikasvili-kísérlet szerint a szuperfolyadéknak véges a viszkozitása (b) A szuperfolyadék kikúszik a nyitott edényből, kiegyenlítve a folyadékszinteket (c) Mechanokalorikus effektus: nyomás hatására a porózus anyagon át történő áramlásnál a visszamaradó anyag T_2 hőmérséklete nő, a T_1 hőmérséklet csökken

Kétfolyadék-modell

A He-II viszkozitása a módszertől függően zérusnak és nemzérusnak is adódott, ami arra utal, mintha normál folyadék és szuperfolyadék részt is tartalmazna a rendszer. Ezt szem előtt tartva fogalmazta meg Tisza László és tőle függetlenül Lev Landau a *kétfolyadék-modell*t. A modell szerint feltesszük, hogy a He-II egy normál és egy szuperfolyékony rész keveréke, és a teljes rendszer sűrűsége illetve áramsűrűsége ezen részek járulékaiból adódik össze,

$$\rho = \rho_n + \rho_s,$$

$$\mathbf{j} = \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s.$$

A normál (n) rész közönséges folyadék módjára viselkedik, viszkozitása véges. A szuperfolyékony (s) rész két meghatározó tulajdonsága, hogy nincs viszkozitása (nem csillapo-

dik) és nincs entrópiája se. Ezekkel az egyszerű – bár korántsem triviális – feltevésekkel sok furcsa tulajdonságot megmagyarázhatunk.

A termomechanikai hatás miatt jelentkezik, hogy a porózus anyagon illetve a kapillárison csak a szuperfolyékony rész áramlik át. Mivel ennek a hányadnak nincs entrópiája, így a hátramaradó anyag entrópiasűrűsége növekedni fog, ami a hőmérséklet emelkedését vonja maga után.

Az anyag kétféle komponens keveréke, így a benne terjedő hullámoknak két lényegesen különböző módusa van. Amikor a ρ_n normál és a ρ_s szuperfolyékony sűrűség fázisban rezeg, az a közönséges folyadékokban is jelen lévő hanghullámoknak felel meg, ezek egyszerű sűrűség-ingadozások. Van azonban egy olyan módus, amelyben a szuper és a normál sűrűség antifázisban oszcillál. Ilyenkor a teljes $\rho_n + \rho_s$ sűrűség minden pontban állandó, tehát ez nem valódi hang (nem a sűrűség, hanem az entrópia hullámzik). Ez a rezgési mód a *második hang*, és a rendszerben terjedő hőhullámnak felel meg.

A modell természetes módon választ ad a viszkozitásmérés furcsaságaira is. Az áramló hélium normál része egy idő után lecsillapodik, de a szuperfolyadék-hányad kapillárisban is szabadon folyhat tovább, súrlódásmentesen áramolva. Ugyanakkor az Andronikasvili-kísérletben a normál hányad viszkozusan csatolódik a torziós ingához, és a mért viszkozitás alapján ez a rész hasonlóan viselkedik a folyékony héliumhoz az I. fázisban. A torziós inga periódusának hőmérsékletfüggő változása azt jelzi, hogy a normális és a szuperfolyékony hányad aránya a hőmérséklettől függ. Feltesszük, hogy zérus hőmérsékleten $\rho_n = 0$, hiszen a termodinamika harmadik főtétele miatt ilyenkor az egész rendszer entrópiája 0, míg T_λ hőmérsékleten $\rho_s = 0$.

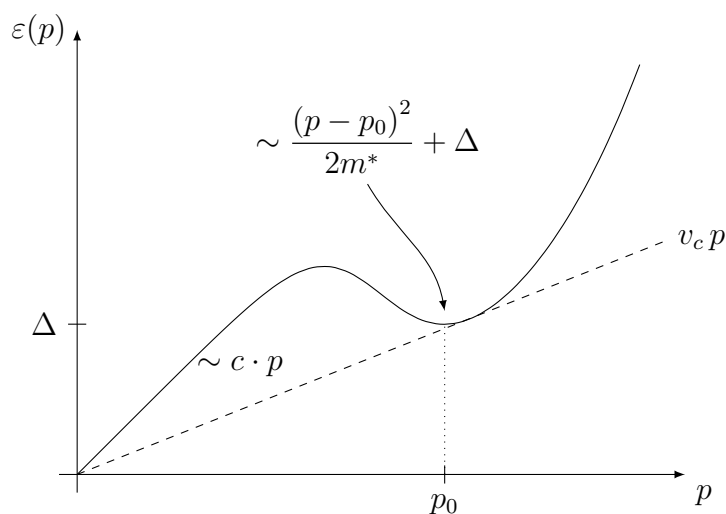
Az ideális bozongáznál láttuk, hogy a T_c kritikus hőmérséklet alatt az alapállapotú részecskek n_0/n hányada folytonosan felnő nulláról 1-re (2.5(b). ábra). Hélium-4 esetében a ρ_s/ρ arány kvalitatíve hasonlóan viselkedik T_λ alatt, de a szuperfolyékony hányad nem azonosítható a Bose–Einstein-kondenzátummal. Lars Onsager számításai valamint ^4He -en végzett neutronszerzési kísérletek megmutatták, hogy a He-II-nél is van alapállapotú kondenzátum, de a kölcsönhatás miatt $T = 0$ K hőmérsékleten is csak a részecskének egy kisebb hányada ($n_0 \approx 0,1 n$) van a $\mathbf{p} = 0$ impulzusú egyrészecske-alapállapotban, a magasabb energiájú állapotok viszik el a maradék betöltést. Véges hőmérsékleten ezen felül jelennek meg a kollektív termikus gerjesztések. Ezzel szemben nemkölcsönható esetben minden bozon az $\varepsilon = 0$ állapotokban van, és csak termikus gerjesztés hatására foglalnak el magasabb nivókat, amelyek ilyenkor értelemsszerűen egyrészecske-gerjesztések.

3.3.3. Rotonok

Gerjesztési spektrum

Markáns különbséget okoz a kölcsönhatás a gerjesztések spektrumában. Nemkölcsönható bozonoknál $\varepsilon^0(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$, minek következtében alacsony hőmérsékleten $C_V \propto T^{3/2}$. Ezzel szemben a hélium-II hőkapacitása $C_p \sim T^3$ alakú. Ez, mint korábban már em-

lítettük, arra utal, hogy a hélium-II fázisban az alacsonyenergiás bozonikus gerjesztések hanghullámok (fononok). Nagy impulzusokra ezek a gerjesztések szabadrészecskegerjesztésekké válnak, és \mathbf{p}^2 -es diszperziót követnek. Meglepő módon azonban az $\varepsilon(p)$ diszperziós reláció nem monoton: egy p_0 impulzusnál a diszperziónak lokális minimuma van (lásd a 3.3. ábrát). Ez az úgynevezett *roton-minimum*, és az ennek megfelelő gerjesztések a *rotonok*. A rotonok és a fononok között nincs lényegi különbség, az elnevezések ugyanannak a diszperziós ágnak a különböző szakaszait jelölik.



3.3. ábra. A szuperfolyékony hélium gerjesztési spektruma a roton-minimummal

A rotonok gerjesztési spektrumában rés, „gap” van. A roton-minimum közelében a spektrum sorba fejthető:

$$\varepsilon_r(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m^*},$$

ahol Δ a gap. Mérések szerint $\Delta/k_B = 8,7$ K, a rotonokra jellemző effektív tömeg $m^* = 0,16 m_{\text{He}}$, és a minimumhely $p_0/\hbar = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$.

Nagyon alacsony hőmérsékleten a hőkapacitásban csak a fononszerű járulékra számítunk. Magasabb hőmérsékleten azonban elkezdnek betöltődni a rotonállapotok, így a rájuk jellemző járulék is megjelenik a fajhőben. A kvázirészecskék fajhőjárulékának meghatározásához tekintsük a szabadenergiát! Mivel a kollektív gerjesztéseket leíró kvá-

zírészecskék kémiai potenciálja $\mu = 0$, alacsony hőmérsékleten

$$F = \Phi = k_B T g \sum_{\mathbf{p}} \ln (1 - e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{p})})$$

$$\approx k_B T g \left\{ \sum_{\mathbf{p} \approx 0} \ln (1 - e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{p})}) + \sum_{|\mathbf{p}| \approx p_0} \ln (1 - e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{p})}) \right\} = F_{\text{ph}} + F_{\text{r}},$$

ahol F_{ph} a fononok, F_{r} a rotonok járuléka. Alacsony hőmérsékleten – aminek skáláját Δ határozza meg – a rotonállapotok átlagos betöltése nagyon kicsi. Ezen a tartományon közelíthetjük Boltzmann-eloszlással a betöltést, így a rotonok járuléka a szabadenergia sűrűségéhez közelítőleg

$$f_{\text{r}} \equiv \frac{1}{V} F_{\text{r}} \approx -k_B T g \int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\beta \Delta} e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{(p-p_0)^2}{2m^*}} \frac{dp}{h^3}$$

$$\approx -g \frac{4\pi}{h^3} \sqrt{2\pi} p_0^2 \sqrt{m^*} (k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \equiv A T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}.$$

Az entrópiasűrűség a lényeges hőmérsékletfüggésre koncentrálva

$$s_{\text{r}} = -\frac{\partial f_{\text{r}}}{\partial T} = A \frac{\partial}{\partial T} \left[T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right] = A \left[\frac{3}{2} T^{\frac{1}{2}} + \frac{\Delta}{k_B} T^{-\frac{1}{2}} \right] e^{-\frac{\Delta}{k_B T}},$$

a (térfogategységre vonatkoztatott) fajhő pedig

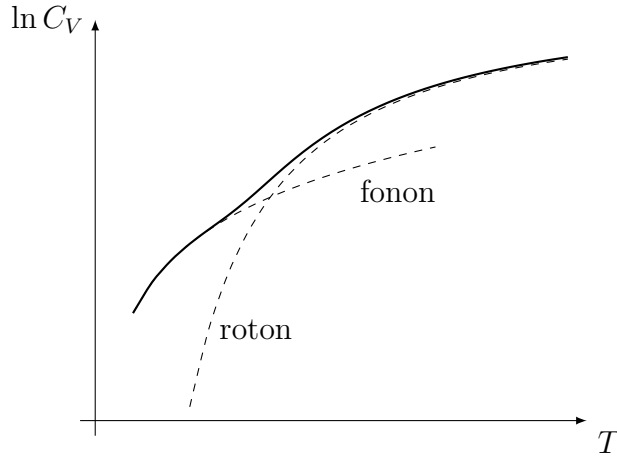
$$c_{\text{r}} = T \frac{\partial s_{\text{r}}}{\partial T} = A T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{k_B T} + \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right].$$

A zérus hőmérsékleten tapasztalható nemanalitikus viselkedés, ami a Boltzmann-faktor következménye, tipikus a gappel rendelkező gerjesztések esetén. A fononok és a rotonok fajhőjének markánsan eltérő hőmérsékletfüggése miatt a hélium-II hőkapacitásának logaritmikus képén elkülöníthető a kétféle járulék, ahogy azt a 3.4. ábra mutatja.

Viszkozitás

Hogyan érthetjük meg azt a jelenséget, hogy a szuperfolyadék nem csillapodik? Az egyszerűség kedvéért tekintsük a $T = 0$ esetet! Képzeljünk el egy csövet, amelyben \mathbf{v}_s sebességgel szuperfolyadék áramlik! A szuperfolyadék csak úgy tud fékeződni, ha impulzust ad át a csőnek, ami a szuperfolyadékra nézve gerjesztések keltését jelenti. Ezt a Galilei-transzformáció segítségével lehet megérteni.

Térjünk át ugyanis a szuperfolyadékkal együtt mozgó vonatkoztatási rendszerre! Ekkor a nyugvó szuperfolyadékhoz képest $-\mathbf{v}_s$ sebességgel halad a cső. Viszkózus kölcsönhatás esetén a cső \mathbf{p} impulzust ad át a szuperfolyadéknak, amely ezt csak $\varepsilon(\mathbf{p})$ energiájú



3.4. ábra. A szuperfolyékony hélium hőkapacitásának hőmérsékletfüggése a fononok illetve a rotonok járuléka által meghatározott tartományon

gerjesztés formájában tudja felvenni. A kérdés az, hogy ez milyen \mathbf{p} impulzusátadás mellett lehetséges.

Elevenítsük fel először, hogyan transzformálódik az energia illetve az impulzus a Galilei-transzformáció során! Ha az M tömegű folyadék egy K koordináta-rendszerben \mathbf{P} impulzussal és $E = P^2/2M$ (kinetikus) energiával rendelkezik, akkor az ehhez képest \mathbf{V} sebességgel mozgó K' koordináta-rendszerben

$$\begin{aligned}\mathbf{P}' &= \mathbf{P} - M\mathbf{V}, \\ E' &= \frac{P'^2}{2M} = \frac{1}{2M} |\mathbf{P} - M\mathbf{V}|^2 = E - \mathbf{P}\mathbf{V} + \frac{1}{2}MV^2.\end{aligned}$$

Legyen a K rendszer az, amelyikben a folyadék áll és a cső mozog, és amelyben $\varepsilon(\mathbf{p})$ gerjesztési energia keletkezik, \mathbf{p} impulzussal. A csőhöz rögzített K' rendszerben, amely $-\mathbf{v}_s$ sebességgel halad a K rendszerhez képest, az impulzus illetve az energia

$$\begin{aligned}\mathbf{P}' &= \mathbf{p} + M\mathbf{v}_s, \\ E' &= \varepsilon(\mathbf{p}) + \mathbf{p}\mathbf{v}_s + \frac{1}{2}Mv_s^2,\end{aligned}$$

vagyis az elemi gerjesztés energiája az áramló folyadékban

$$\varepsilon'(\mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p}) + \mathbf{p}\mathbf{v}_s.$$

Ahhoz, hogy a folyamat megengedett legyen, teljesülnie kell az energiamegmaradásnak, azaz az $\varepsilon(\mathbf{p}) + \mathbf{v}_s\mathbf{p} = 0$ feltételnek. Nem történhet tehát disszipáció, amennyiben

$\varepsilon(\mathbf{p}) > v_s p$ minden \mathbf{p} impulzusra teljesül, azaz

$$v_s < \frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{p}$$

minden \mathbf{p} -re. Eszerint létezik egy v_c kritikus sebesség, amely alatt nem jöhetnek létre gerjesztések:

$$v_c = \min_{\mathbf{p}} \frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{p}.$$

Ez a küszöbsebesség az eredeti spektrumot érintő, az origóból kiinduló egyenes meredeksége (lásd a 3.3. ábrán a szaggatott vonallal jelzett érintőt). A spektrum alakja miatt tehát nem lehet tetszőlegesen kis impulzussal gerjeszteni a szuperfolyadékot, és amikor a sebesség növelésével először jelennek meg gerjesztések, akkor azok rotonok keltésének felelnek meg. Megjegyezzük, hogy nemkölcsonható gáz esetén a kondenzátum feletti gerjesztések spektruma a szokásos parabolikus diszperziós reláció, ezért ilyenkor tetszőlegesen kicsi \mathbf{v} sebességnél teljesülhet az $\varepsilon^0(\mathbf{p}) + \mathbf{v}\mathbf{p} = 0$ egyenlet. A nemkölcsonható Bose–Einstein-kondenzátum tehát nem szuperfolyadék, a kölcsönhatás fundamentálisan megváltoztatja az anyag viselkedését.

Jóllehet a fenti megfontolásokat zérus hőmérsékleten tettük, küszöbsebességet véges hőmérsékletű He-II-ben is találunk. Véges hőmérsékleten ugyanakkor a megjelenő termikus részecskék visszáramot eredményeznek, és ennek megfelelően csökkentik a szuperfolyadék sűrűségét.

3.3.4. Makroszkopikus kvantumállapot

A rendszer szuperfolyékony részének viselkedését egyetlen $\psi(\mathbf{r})$ makroszkopikus hullámfüggvény írja le. Ezt úgy definiálhatjuk, hogy a szuperfolyékony komponens sűrűsége

$$\rho_s(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

legyen, amiből a (szuperfolyékony) áramsűrűség a szokásos módon adódik:

$$\mathbf{j}_s = \frac{\hbar}{2im} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*) \psi].$$

A ψ hullámfüggvény egyértékű, ezért fázisa meghatározott. Felírhatjuk tehát

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho_s(\mathbf{r})} e^{i\phi(\mathbf{r})}$$

alakban, amből a következő alak adódik az áramsűrűségre:

$$\mathbf{j}_s = \rho_s \frac{\hbar}{m} \nabla \phi.$$

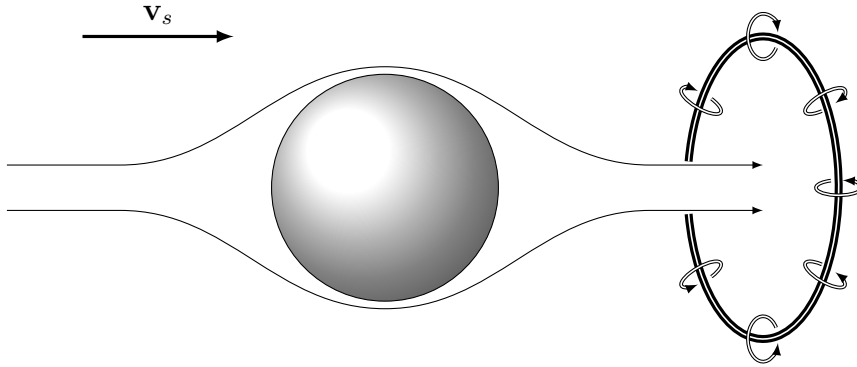
Az áramsűrűséget tehát a hullámfüggvény abszolút értékének négyzete és fázisának térbeli változása határozza meg. Másfelől természetes feltevés az áramsűrűsége, hogy $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_s(\mathbf{r})\rho_s(\mathbf{r})$, amiből a szuperfolyadék sebessége

$$\mathbf{v}_s(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} \nabla \phi(\mathbf{r}) .$$

Ebből következik, hogy $\nabla \times \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) = 0$, így nemszinguláris fázisfüggvény esetén a szuperfolyadék sebességtere örvénymentes. Lehet azonban a ϕ fázisnak szingularitása egy vonal mentén, ahol a gradiense nem értelmezett. Ebben az esetben, az áramlás örvényerősségét a szinguláris görbét körülölelő kontúron kiszámítva,

$$\oint \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\hbar}{m} \oint \nabla \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\hbar}{m} 2\pi n,$$

ahol felhasználtuk, hogy $\psi(\mathbf{r})$ egyértékűsége miatt annak fázisa csak 2π egész számú többszörösét változtatja egy zárt kontúron (n egész szám). Szuperfolyadékokban tehát lehetséges örvényeket kelteni, viszont bármilyen görbére nézve az örvényerősség csak a \hbar/m örvénykvantum egész számú többszöröse lehet. A v_c kritikus sebességnél gyorsabb áramlások kvantált, örvényszerű gerjesztéseket keltenek, amelyekben a szuperfolyadék hullámfüggvényének fázisa zárt (vagy a peremen végződő) görbék mentén szinguláris. A leváló örvények ezek körül a zárt görbék körül áramolva sodródnak, hasonlóan a füstkarikákhoz (vö. 3.5. ábra).



3.5. ábra. A $v_s > v_c$ sebességgel mozgó szuperfolyadékban örvényszerű gerjesztéseket kelthet a próbatest, ami disszipációhoz vezet

4. fejezet

Kölcsönható rendszerek II.

4.1. Az árnyékolás Debye–Hückel-elmélete

Az elektrosztatikus kölcsönhatás, $1/r$ -es távolságfüggése miatt nevezetesen hosszú hatótávolságú. Ha viszont egy elektrosztatikus rendszerben különféle polaritású szabadon mozgó töltések vannak, akkor a töltésrendszer átrendeződése miatt messziről (aszimptotikusan) $1/r$ -esnél gyorsabb lecsengést tapasztalunk az eredő (effektív) potenciálban. Ez az *elektrosztatikus árnyékolás* jelensége.

Tegyük fel, hogy egy rendszerben N darab e és N darab $-e$ töltésű részecske van ($e > 0$), mint például elektrolit oldatok vagy plazmák esetén! Kvantummechanikai indítatásból feltehetjük, hogy nagyon rövid távolságokon (effektív) taszítás lép fel a részecskék között, ami meggátolja a töltésrendszer összeomlását. Ezzel a képpel összhangban a töltések elrendeződését folytonos közelítésben, az $n_+(\mathbf{r})$ és $n_-(\mathbf{r})$ darabsűrűségek segítségével írjuk le.

Rögzítsünk egy pozitív töltést az origóban, és határozzuk meg ennek, az árnyékolás hatására kialakuló effektív $\Phi(\mathbf{r})$ elektrosztatikus potenciálját! Ehhez a

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} e (n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}))$$

Poisson-egyenletet önkonzisztens módon megoldó részecskesűrűségeket kell megtalálnunk, hiszen n_{\pm} eloszlását maga Φ határozza meg. A *Debye–Hückel-elmélet* közelítése értelmében a részecskesűrűségeket klasszikus statisztika szerint, az

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = n e^{\mp e\Phi(\mathbf{r})/k_B T} \approx n \mp n \frac{e\Phi(\mathbf{r})}{k_B T}$$

Boltzmann-eloszlás alapján határozzuk meg, ahol n a teljes részecskesűrűség, és az elsőrendű sorfejtés használhatóságának feltétele, hogy r nagy ($\Phi(\mathbf{r})$ kicsi) vagy T nagy

legyen. Ezzel a közelítéssel a Poisson-egyenlet az egyszerű

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \frac{2}{\varepsilon_0} \frac{ne^2}{k_B T} \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{b^2} \Phi(\mathbf{r})$$

alakot ölti, ahol

$$b = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{2ne^2}}$$

hosszúság dimenziójú. Gömbszimmetrikus $\Phi(r)$ megoldásra szorítkozva

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 (r\Phi)}{dr^2} = \frac{1}{b^2} \Phi,$$

végül a $\Psi = r\Phi$ segédfüggvényt bevezetve a

$$\Psi'' = \frac{1}{b^2} \Psi$$

differenciálegyenletet kapjuk. Ennek általános megoldása

$$\Psi(r) = A e^{\frac{r}{b}} + B e^{-\frac{r}{b}},$$

a keresett árnyékolt potenciál így

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e}{r} e^{-\frac{r}{b}}, \quad (4.1)$$

ahol a prefaktort az határozza meg, hogy az $r \rightarrow 0$ limeszben visszkapjuk az árnyékolatlan potenciált. A kapott függvényalakot *Yukawa-potenciálnak* is nevezik. Az eredmény konzisztens olyan értelemben is, hogy a $b \rightarrow \infty$ ($n \rightarrow 0$) határesetben Φ átmegy az árnyékolatlan Coulomb-potenciálba, hiszen nincs aki leárnyékolja az origóba helyezett töltés terét. A (4.1) potenciál tehát lényegében a Coulomb-potenciál megszorozva egy exponenciális levágással, amelynek karakterisztikus hossza b . Ezért a b mennyiséget a Debye–Hückel-féle *árnyékolási hossz*nak nevezik.

A közelítés alkalmazhatóságának feltétele, hogy az árnyékolási tartományban sok részecske legyen,

$$b^3 n \gg 1.$$

Az energiaskálák nyelvén ez azt jelenti, hogy

$$\frac{\text{kölsönhatási energia}}{\text{termikus energia}} \sim \frac{2e^2 n^{\frac{1}{3}}}{\varepsilon_0 k_B T} = \frac{1}{(b^3 n)^{\frac{2}{3}}} \ll 1.$$

A közelítés érvényességéhez tehát a részecskék sűrűségéhez képest magas hőmérséklet kell, de úgy, hogy közben a részecskék száma is magas maradjon.

Megjegyezzük, hogy szilárd testekben a közelítés feltételei általában nem teljesülnek.¹ Az elektrongáz ugyanis a Fermi-hullámhossznál nagyobb hullámhosszú perturbációkra nem tud reagálni. Emiatt a Debye–Hückel-elmélet elektrongáz esetén analóg a Thomas–Fermi-közelítéssel, ami a fermiongáz válaszanak hosszú hullámhosszú közelítése. Mivel az elektronrendszer valójában nem tudja teljesen leárnyékolni a ponttöltés terét, ezért a tényleges árnyékolt potenciál egy oszcilláló, hatványfüggvény szerint lecsengő függvény (ez az úgynevezett Friedel-oszcilláció).

4.2. Fázisátalakulások

4.2.1. Viriál sorfejtés, klasszikus híg gázok

Tekintsünk egy N részecskéből álló klasszikus gázt, melynek Hamilton-függvénye

$$\mathcal{H}(x, p) = E_{\text{kin}}(p) + U_{\text{pot}}(x)$$

alakú, ahol a potenciális energia csak a helykoordináták függvénye! Az ekvipartíció tételének értelmében az átlagos kinetikus energia T hőmérsékleten

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T,$$

ahol egységesen indexeltük az N részecske hely- és impulzusvektorainak koordinátáit. A mozgásegyenlet szerint

$$F_i = m_i \ddot{x}_i, \\ \frac{1}{2} x_i F_i = \frac{1}{2} m_i x_i \ddot{x}_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} x_i p_i \right) - \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2.$$

Rudolf Clausius nyomán a *virial*

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} x_i F_i \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} x_i p_i \right) \right\rangle - \langle E_{\text{kin}} \rangle.$$

A jobb oldal első tagja eltűnik, amit láthatunk, ha a sokaságátlagot időátlagként írjuk fel:

$$\left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} x_i p_i \right) \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} x_i p_i \right) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{2} x_i p_i \right]_{t=0}^{\tau} = 0,$$

¹Debye és Hückel híg elektrolitokra állították fel modelljüket, ahol ugyancsak vannak hiányosságai a közelítésnek, de bizonyos releváns fizikai mennyiségeket jól tudtak számolni vele.

hiszen az integrál járuléka véges. A *virial-tétel* értelmében tehát

$$-\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} x_i F_i \right\rangle.$$

Kölcsönható esetben így általában nem teljesül a

$$p = nk_B T$$

ideális gáztörvény, ahol most $n = N/V$ a részecskesűrűség, és az eltérés oka a kölcsönhatás viriálja. Kölcsönható gáz esetén a nyomáshoz további korrekciók adódnak. Ritka gáz esetén a sűrűség mint kis paraméter szerint sorba fejthetjük a nyomást, így Kammerlingh Onnes nyomán megkapjuk a *virial sorfejtést*,

$$\frac{p}{k_B T} = n + b_2(T) n^2 + b_3(T) n^3 + \dots,$$

a hőmérsékletfüggő viriál együtthatókkal. Az együtthatók meghatározhatóak a kölcsönható ritka gáz állapotegyenletének sorfejtésével.

Nagykanonikus sokaságban

$$pV = -\Phi = k_B T \ln \mathcal{Z} = k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N}.$$

Ideális gáz határesetében láttuk, hogy

$$Z_1 = \frac{V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = \frac{V}{\lambda_T^3},$$

így

$$pV = k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(Z_1 e^{\beta \mu})^N}{N!} = k_B T Z_1 e^{\beta \mu},$$

ami az ideális gáz állapotegyenletével az

$$e^{\beta \mu} = \frac{N}{Z_1} (= n \lambda_T^3) \quad (4.2)$$

összefüggést adja. Ez az összefüggés kölcsönható gázra már nem érvényes, de kis sűrűség esetén nulladrendben igaz marad. Ritka kölcsönható gáz esetén tehát, feltéve, hogy $e^{\beta \mu} \ll 1$, a nagykanonikus állapotösszeget hatványsornak is tekinthetjük,

$$\mathcal{Z} = 1 + Z_1 e^{\beta \mu} + Z_2 e^{2\beta \mu} + \dots,$$

ahol $e^{\beta\mu}$ kis paraméter. Ez alapján közelíthetjük az állapotegyenletben $\ln \mathcal{Z}$ -t a Taylor-sorával, ez az úgynevezett *kumuláns sorfejtés*. A második viriál együttható meghatározásához $e^{\beta\mu}$ -ben másodrendig kell sorba fejtenünk az állapotegyenletet,

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \mathcal{Z} \approx Z_1 e^{\beta\mu} + \left[Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right] e^{2\beta\mu} = z_1 e^{\beta\mu} + z_2 e^{2\beta\mu},$$

ahol z_1 és z_2 a kumuláns sorfejtés együtthatói. A részecskeszám

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta\mu} = z_1 e^{\beta\mu} + 2z_2 e^{2\beta\mu}.$$

Mivel $e^{2\beta\mu} = (e^{\beta\mu})^2$, ezért ezt a mennyiséget közelíthetjük az ideális (4.2) összefüggéssel. Így a részecskeszámból

$$z_1 e^{\beta\mu} = N - 2N^2 \frac{z_2}{z_1^2},$$

amit az állapotegyenletbe visszaírva

$$\frac{pV}{k_B T} = N - 2N^2 \frac{z_2}{z_1^2} + z_2 \frac{N^2}{z_1^2} = N - N^2 \frac{z_2}{z_1^2}.$$

Átrendezve adódik a viriál sorfejtésnek megfelelő alak,

$$p = nk_B T \left[1 - nV \frac{z_2}{z_1^2} \right] = nk_B T \left[1 - nV \frac{Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2}{Z_1^2} \right],$$

tehát a második viriál együttható

$$b_2(T) = -V \frac{Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2}{Z_1^2}.$$

Az állapotösszegek meghatározása után a viriál együttható meghatározható.

Ha a potenciálban csak párkölcsönhatást feltételezünk, vagyis a Hamilton-függvény

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

alakú, akkor Z_1 megegyezik az ideállissal, és

$$\begin{aligned} Z_2 &= \int \exp \left\{ -\beta \left[\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right\} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 r_1 d^3 r_2}{h^6 \cdot 2!} \\ &= \frac{V}{2\lambda_T^6} \int e^{-\beta U(\mathbf{r})} d^3 r, \end{aligned}$$

ami közvetlenül számolható a kölcsönhatás feltételezett alakjából. A második viriál együttható így

$$\begin{aligned} b_2(T) &= -V \frac{\lambda_T^6}{V^2} \left[\frac{V}{2\lambda_T^6} \int e^{-\beta U(\mathbf{r})} d^3r - \frac{1}{2} \frac{V^2}{\lambda_T^6} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \left[\int e^{-\beta U(\mathbf{r})} d^3r - V \right] = -\frac{1}{2} \int f(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned}$$

ahol definíció szerint $f(\mathbf{r}) \equiv e^{-\beta U(\mathbf{r})} - 1$.

A kölcsönható gázt σ sugarú kemény gömböknek feltételezve,

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty & \text{ha } r \leq \sigma \\ 0 & \text{ha } r > \sigma \end{cases},$$

amiből a második viriál együttható

$$b_2(T) = \frac{1}{2} \int_{r \leq \sigma} d^3r = \frac{2\pi}{3} \sigma^3,$$

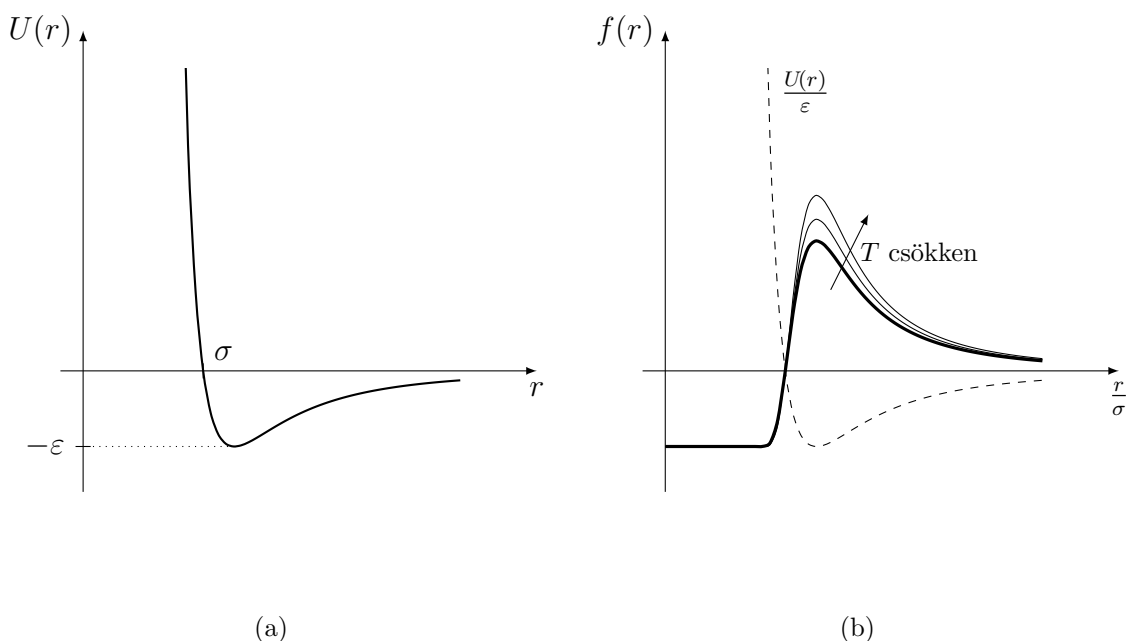
az állapotegyenlet pedig

$$pV = Nk_B T \left[1 + \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \frac{N}{V} \right].$$

Látható, hogy a nagyon egyszerű modellből adódó viriál együttható hőmérsékletfüggetlen, és hatására megnő a nyomás. Ez konzisztens a keménygömb-potenciál taszító mivoltával.

Realisztikusabb párpotenciált feltételezve, amelynek van vonzó és taszító tartománya is, a viriál együttható hőmérsékletfüggő lesz, és a vonzó rész hatására a nyomás csökkenhet is az ideális gázéhoz képest. A 4.1(a). ábrán látható gömbszimmetrikus potenciál esetén – amely jó közelítéssel fellep például gömbszimmetrikus, töltésemleges inert gázatomok között – egy σ karakterisztikus hosszon belül a potenciál taszító, viszont ennél valamivel nagyobb távolságnál vonzó, lokális energiaminimummal egy ideális részecske-távolságnál. Az ennek a kölcsönhatásnak megfelelő f függvényt szemlélteti a 4.1(b). ábra (a szemléletesség kedvéért bejelöltük a potenciál lefutását is, dimenziótlanítva a minimumnak megfelelő ε kötési energiával).

Az f függvény $r = \sigma$ zérushelye előtt a potenciál meredeken taszító, így az f -ben szereplő exponenciális faktor hamar nullára zuhan, minimális hőmérsékletfüggést mutatva ezen a tartományon. Ahol viszont az U potenciálnak minimuma van, ott az ε -nak megfelelő skálán erősen hőmérsékletfüggő lesz f , és a hőmérséklet csökkenésével ezen a tartományon nőni fog. Mindezek hatására magas hőmérsékleten f lokális maximuma



4.1. ábra. Kölcsönható gáz (a) párpotenciálja és (b) f függvénye a második viriál együtthatóhoz, többféle hőmérsékleten

lapos, így $b_2(T)$ -ben az integrál járuléka negatív. Alacsonyabb hőmérsékleten viszont a maximum megnő, míg végül az integrál teljes járuléka is pozitív lesz, minek hatására $b_2(T)$ ezen a tartományon negatív. Együttes hatásként a nyomás vezető rendű korrekciója előjelet vált a hőmérséklet függvényében, az ε energiaskálának megfelelő valamilyen hőmérsékleten.

4.2.2. Fázisátalakulások osztályozása

Boltzmann-féle rendeződési elv

Rögzített hőmérséklet, térfogat és részecskeszám mellett egy statisztikus fizikai rendszer egyensúlyi állapotát az

$$F(T, V, N) = \overline{E} - TS$$

szabadenergia minimuma határozza meg. Erre úgy is tekinthetünk, mint egy a hőmérséklettel paraméterezett egyenletre, minek következtében adott T hőmérsékleten olyan egyensúlyi állapota van a rendszernek, mely belső energiája és entrópiája révén minimalizálja a szabadenergiát. A belső energia a rendszert alkotó részecskék közti kölcsönhatástól közvetlenül függ. Gyengén kölcsönható részecskék – például inert gázok, főképp

nemesgázok – esetén

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(r_{ij}) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k (\neq i)} U_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots,$$

ahol $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, és általában elég (effektív) párpotenciált figyelembe vennünk. Egy ilyen párpotenciál rövid távon tipikusan nagyon erősen taszító (ami részben az atomok elektronjaira érvényes Pauli-féle kizárási elvnek tudható be), míg nagyobb távolságokon vonzó. A 4.1(a). ábra ilyen tipikus párpotenciált ábrázol, a taszító mag (atommag) karakterisztikus mérete σ . Egy gyakori közelítése ennek a potenciálnak az

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

Lennard-Jones-potenciál. Két paramétere a σ zérushely és a $-\epsilon$ minimum (összhangban a 4.1(a). ábra jelöléseivel). Az első tag a Pauli-taszításnak felel meg, míg a második az indukált dipól–dipól (vagy *van der Waals*-) kölcsönhatást fejezi ki.² Argonra például tipikusan $\epsilon/k_B = 120$ K és $\sigma = 3,4$ Å használatos.

Egy ilyen, aránylag egyszerű potenciál is kvalitatív magyarázatot adhat a fázisátalakulások jelenségkörére, a *Boltzmann-féle rendeződési elv* alapján. A potenciál vonzó tartománya miatt ugyanis energetikailag kedvező, ha a részecskék átlagos távolsága a kölcsönhatási energia minimumhelye közelében van. A kölcsönhatási energia minimumát ennek megfelelően általában valamilyen rendezett (kristályos) állapot adja. Ebben az állapotban azonban kicsi az entrópia, ezért a szabadenergia $-TS$ entrópiatagjában elszenvedett veszteség csak alacsony hőmérsékleten lesz „kifizetődő” a rendszernek.

A gőz halmazállapot a másik véglet: a kölcsönhatási energia kedvezőtlen, ugyanis a részecskék lényegesen közelebb és távolabb is elhelyezkednek egymástól, mint ahol ideális lenne. Ugyanakkor a rendezetlen állapothoz tartozó nagy entrópia miatt a szabadenergia így is nagy mértékben lecsökkenthető a $-TS$ tag révén, de ehhez aránylag magas hőmérsékletre van szükség.

A két véglet között helyezkedik el (általában) a folyadék halmazállapot. Ebben az állapotban a részecskék nincsenek rögzítve, így a szilárd fázisnál nagyobb entrópiával rendelkezik a rendszer. Cserébe nem optimális a részecskék elhelyezkedése a kölcsönhatási energia szempontjából, de a részecskék közti rövid távú korrelációk révén nem annyira veszteséges a kölcsönhatási energia sem, mint gőz halmazállapotban.

Így érthetjük meg, hogy ugyanazon (hőmérsékletfüggetlen) kölcsönhatással leírt rendszer hogyan mehet át ilyen drasztikus változásokon a hőmérséklet változásával. A

²Bár a vonzó tag kitevője fizikailag megalapozott a dipól–dipól kölcsönhatás alapján, a taszító tagban szereplő 12-es exponens minden fizikai alapot nélkülöz. Bizonyos fizikai jelenségek megértéséhez azonban elegendő a taszítás kvalitatívan helyes leírása, amire ez a függvényalak is alkalmas. További érv a Lennard-Jones-potenciál használata mellett, hogy számítógépes alkalmazásoknál nagyon hatékonyan határozható meg az r^{-6} tagból r^{-12} .

Boltzmann-féle rendeződési elv globális – szabadenergia-minimumon alapuló – szemléletét lokálisabban úgy is interpretálhatjuk, hogy a kölcsönhatáshoz adaptált rendezett állapotot a termikus fluktuációk fokozatosan szétzilálják, nagyon magas hőmérsékleten pedig kölcsönhatástól függetlenül minden rendezetlen lesz.

Ehrenfest-féle osztályozás

A valódi gázok halmazállapot-változásain túlmenően sokféle fizikai jelenség testesít meg fázisátalakulást, például mágneses fázisátalakulások, szerkezeti átalakulások, fém–szupravezető átalakulás stb. A fázisátalakulások rendszerezése azok sokszínűsége miatt sokféleképpen történhet, legalapvetőbb osztályozásuk Paul Ehrenfest nyomán *első- és másodrendű fázisátalakulásokra* csoportosítja őket a szabadentalpia alapján.

Elsőrendűnek nevezünk egy fázisátalakulást, ha a G szabadentalpia első deriváltja nem folytonos a fázisátalakulás során. Ez pontosan akkor történik, amikor a fázisátalakulás látens hővel jár, mint például a folyadék–gőz halmazállapotváltozás esetén, ugyanis ilyenkor az átalakulási hőmérsékleten szakadása van az entrópiának. Másodrendű a fázisátalakulás, ha a szabadentalpiának csak a második deriváltja nem folytonos. Ilyenkor az átalakulás nem jár látens hővel, viszont fajhőugrás tapasztalható az átalakulási hőmérsékleten.

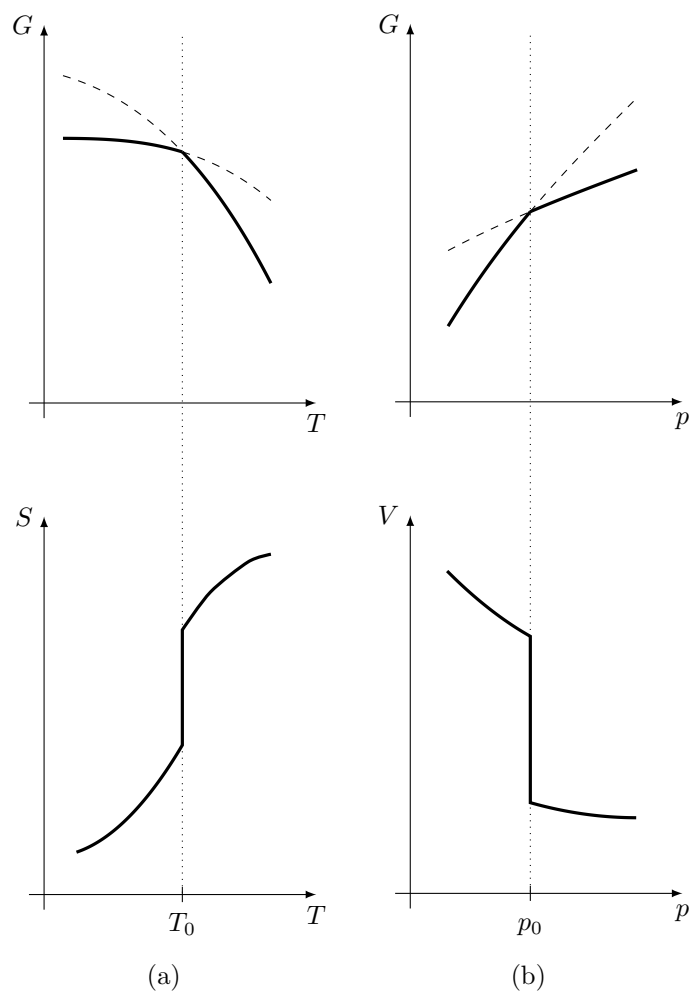
Állandó részecskeszám mellett a szabadentalpia két deriváltja

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

Elsőrendű fázisátalakulás esetén az átalakulási hőmérsékletnél a térfogatnak és az entrópiának ugrása van, vagyis az átalakulási hőmérsékleten eltérő a két fázis fajlagos térfogata és entrópiája. Ezt a tulajdonságot szemlélteti a 4.2. ábra.

A diagramok egyensúlyi állapotok fizikai jellemzőit mutatják. Egy rendszerrel kvázisztatikus, reverzibilis folyamatot végezve – például hűtve a fázisátalakulási pont körül –, azt tapasztaljuk, hogy a rendszer hőmérséklete egy időre állandósul az átalakulási hőmérsékleten. Ezt a pontot elérve, a kezdetben tisztán a magasabb hőmérsékletű fázisban lévő rendszerben megjelenik az alacsonyabb hőmérsékletű fázis. A rendszert hűtve az mindaddig az átalakulási hőmérsékleten marad, amíg át nem alakult tisztán az alacsony hőmérsékletű fázisba. Eközben a két fázis átlagos fajlagos térfogata és entrópiája átmegy az alacsonyabb hőmérsékletű fázisra jellemző értékekbe. Egy folyamatban így értelmezhetjük a 4.2. ábra ugrásait. A 4.2(a). ábra ugrásával együtt járó $\Delta H = T\Delta S$ entalpiaváltozás az úgynevezett *látens hő*.

Állandó részecskeszám mellett a nyomás és a hőmérséklet függvényében ábrázolhatjuk a rendszer egyensúlyi fázisait a teljes paramétertérben. Egy tipikus *fázisdiagramot* mutat a 4.3. ábra. Az „s” szilárd, az „f” folyadék és a „g” gőz fázis egyensúlyt tart egymással a *hármass ponton*, páronként pedig a szublimációs, a fagyáspont- illetve a gőznyomás-görbén. A víz tipikustól eltérő (anomális) viselkedését mutatja az ábrán a szaggatott



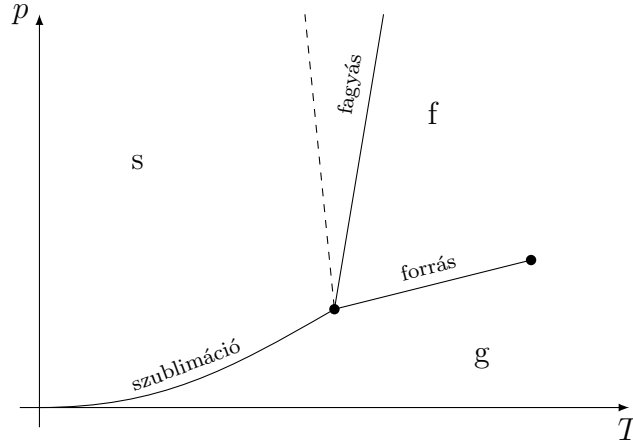
4.2. ábra. Elsőrendű fázisátalakulásnál a szabadentalpia-görbe megtörik, így a szabadentalpia deriváltjainak ugrása van az átalakulási ponton

vonat: a vízjég izoterm módon összenyomva megolvad. A gőznyomás-görbe a kritikus ponton véget ér, ekörül a folyadék és a gőz fázis folytonosan egymásba vihető (ennek felfedezése Charles Cagniard de la Tour és Thomas Andrews nevéhez fűződik).

A fázisdiagram koegzisztencia-görbéit az jellemzi, hogy ezekben a (T, p) pontokban egyensúlyban van egymással a rendszer valamilyen I. és II. fázisa, vagyis $G^I = G^{II}$. A koegzisztencia-görbén kicsit elmozdulva feltételt kaphatunk a görbe lefutására, hiszen az új pontban is meg kell egyeznie a két fázis szabadentalpiájának, így

$$dG^I = dG^{II}.$$

Állandó részecskeszám mellett ($dN^I = dN^{II} = 0$) ez a dp, dT differenciálokkal kifejezve



4.3. ábra. Tipikus halmazállapotváltozási fázisdiagram, szaggatott vonal jelzi a víz anómális viselkedését

az alábbi feltételt adja:

$$V^I dp - S^I dT = V^{II} dp - S^{II} dT,$$

ahol az I. és II. indexű mennyiségek lényegében a 4.2. ábrán látható ugrások bal- illetve jobboldali határértékei. Bevezetve a halmazállapotváltozással járó $\Delta V = V^I - V^{II}$ térfogat- és $\Delta S = S^I - S^{II}$ entrópiaváltozást, a koegzisztencia-görbe meredekségére megkapjuk a *Clausius–Clapeyron-egyenletet*,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}.$$

4.2.3. Van der Waals-elmélet

A van der Waals-állapotegyenlet

A viriál-sorfejtés vezető korrekciója szerint egy kölcsönható gáz állapotegyenlete

$$p = nk_B T [1 + b_2(T) n],$$

ahol $b_2(T)$ hőmérsékletfüggő ($b_2 < 0$ effektív vonzást, $b_2 > 0$ effektív taszítást ír le). Ez az eredmény azonban a ritka gáz határesetében adódott, más esetben további tagokat is figyelembe kellene vennünk a sorfejtésben. Fázisátalakulások leírására ez a sorfejtés nem alkalmas. Ezt jelzi például az is, hogy alacsony hőmérsékleten $b_2(T)$ negatív, így előfordulhat, hogy

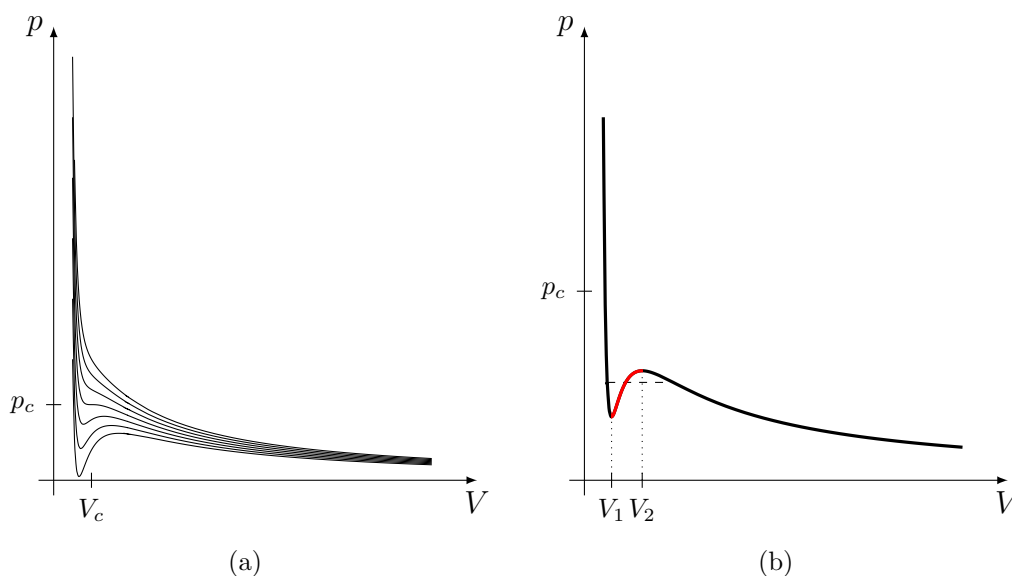
$$\frac{1}{\kappa_T} = n \frac{\partial p}{\partial n} = \frac{p}{n} + n^2 k_B T b_2(T) < 0,$$

tehát nagy sűrűség esetén negatív kompresszibilitás adódna a viriál sorfejtésből.

Az egyetlen, hőmérsékletfüggő együttható helyett bevezethetünk két, konstans paramétert, amelyekkel már kvalitatíve magyarázhatóak a folyadék-gőz fázisátalakulások. A *van der Waals-állapotegyenlet* szerint

$$p = \frac{nk_B T}{1 - bn} - an^2 = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2.$$

Az állapotegyenlet motivációját a paraméterek értelmezése adja. Az a paraméter effektív vonzást vesz figyelembe a gáz részecskéi között, ami lecsökkenti a nyomást az ideális gázéhoz képest. A b paraméter a térfogatot csökkenti, ami a kölcsönható (valódi) gáz részecskéinek véges kiterjedését hivatott leírni.



4.4. ábra. A van der Waals-egyenlet izotermái (a) többféle hőmérsékleten, (b) egy a kritikusnál alacsonyabb hőmérsékleten

Az állapotegyenlet másik szokásos alakja

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - bN) = Nk_B T,$$

amin talán jobban látszik az is, hogy az egyenlet V -ben harmadfokú. Emiatt az állapotegyenletet adott hőmérsékleten kielégítő $p - V$ pontok – az izotermák – adott nyomásértéket vagy egyszer, vagy háromszor vesznek fel a fizikailag releváns tartományon. Az izotermák lefutását mutatja a 4.4(a). ábra. Magas hőmérsékleten az izotermák monoton

csökkennek és konvexek. Egy kritikus hőmérséklet alatt azonban inflexiós pontjai vannak az izotermáknak, és a $p(V)$ függvény nem invertálható (nem kölcsönösen egyértelmű). A két tartományt elválasztó hőmérséklethez tartozó izoterma egyik inflexiós pontja egyben stacionárius pont is, így az ezt jellemző T_c , V_c , p_c értékek meghatározhatóak a

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N,T} &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{N,T} &= 0\end{aligned}$$

feltételekből. Az egyenletrendszer megoldására

$$\begin{aligned}k_B T_c &= \frac{8a}{27b}, \\ n_c &= \frac{N}{V_c} = \frac{1}{3b}, \\ p_c &= \frac{a}{27b^2}\end{aligned}$$

adódik. Észrevehetjük, hogy az állapotegyenlet a és b anyagi paraméterétől függetlenül minden esetben fennáll az

$$\frac{n_c k_B T_c}{p_c} = \frac{8}{3}$$

összefüggés, ami tehát a modell érvényességén belül minden gázra egységesen igaz. Ez egyfajta *univerzális* viselkedést sejtet. Bevezetve a

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}$$

redukált változókat, a van der Waals-állapotegyenlet redukált alakja

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}.$$

A redukált egyenlet független az a és b paraméterek értékétől, tehát anyagfüggetlen (univerzális). A *megfelelő állapotok tétele* értelmében ha két rendszer redukált nyomása, térfogata és hőmérséklete megegyezik (vagyis egymásnak megfelelő állapotban vannak), akkor a redukált állapotegyenletnek ugyanabban a pontjában vannak. Így viselkedésük és fizikai állapotuk ilyen értelemben azonos (például fázisdiagramjuk azonos pontjában vannak), habár tényleges fizikai jellemzőik (nyomásuk, térfogatuk, hőmérsékletük) egészen eltérő is lehet.

Ez kevésbé meglepő, ha megfigyeljük, hogy a különféle anyagok mikroszkopikus jellemzőit eleve csak két konstans paraméter hivatott jellemezni. Ez a nagyfokú egyszerűsítés teszi lehetővé, hogy ilyen közvetlenül univerzális viselkedést találjunk. A valóságban ilyen „mesteregyenletek” nincsenek, de mégis beszélhetünk a fázisátalakulások egyfajta *univerzalitásáról*; vannak olyan általános jellemzői a fázisátalakulásoknak, amelyek sokféle fizikai rendszerben érvényesek, holott azok mikroszkopikus részletei egészen különbözőek is lehetnek.

A Maxwell-konstrukció

A van der Waals-egyenlet egyik komoly hiányossága, hogy nemfizikai megoldásokat is produkál. Túlmenően a nyilvánvaló (alacsony hőmérsékletű) esetektől, amikor a nyomásra negatív érték adódik, a kritikus hőmérséklet alatti izotermákon nem monoton a $p(V)$ görbe. A 4.4(b). ábrán vörössel jelzett tartományon

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0,$$

tehát ezen a tartományon instabil a rendszer. Ilyen izotermán a negatív kompresszibilitású tartományon szegregáció következne be, aminek következtében egy kisebb és egy nagyobb fajlagos térfogatú fázisra válna szét a rendszer. Egyensúlyban a két fázis nyomása (és kémiai potenciálja) egymással egyenlő.

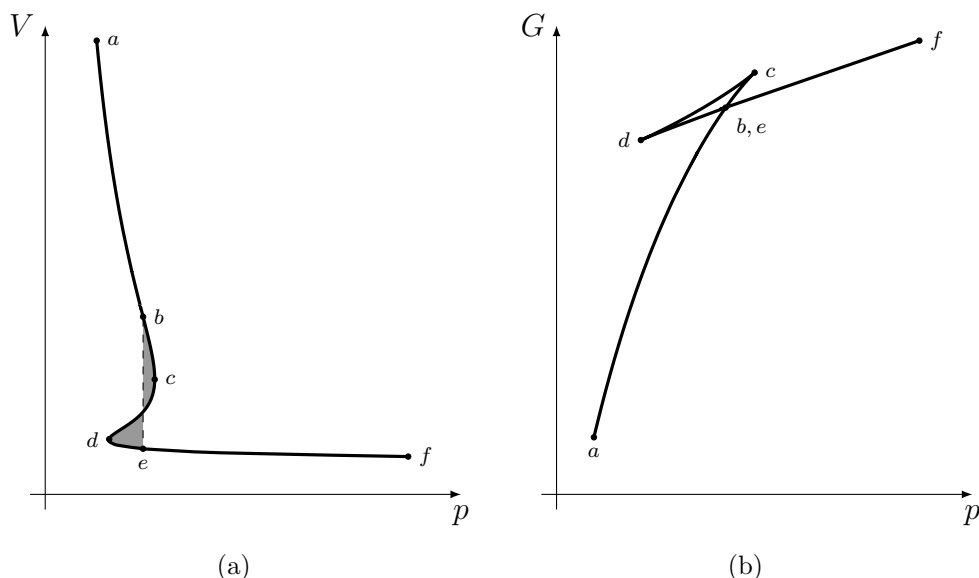
Az állapotegyenlet nemmonoton viselkedése tehát úgy orvosolható, ha az izotermák oszcilláló részét helyettesítjük egy alkalmasan választott izobár tartománnyal (ezt szemlélteti a 4.4(b). ábrán a szaggatott vonal).³ Ezen a korrigált szakaszon nincs állapota a rendszernek, csak a szakasz két végpontja felel meg egyensúlynak. Az ehhez tartozó nyomásérték meghatározásához a szabadentalpia változását kell megvizsgálunk.

Állandó részecskeszám mellett egy izotermán elmozdulva $dG = Vdp$, így egy izoterm folyamatra

$$\Delta G = \int V dp.$$

Ez lényegében a 4.5(a). ábrán látható invertált görbe alatti területet jelenti. A folyamat az a ponttól f -ig tart, c és d felel meg a $p(V)$ görbe szélsőértékeinek. A b és e pontokhoz azonos nyomás tartozik, erre keresünk alkalmas kikötést. A 4.5(b). ábra mutatja, hogy a természetes választás az a nyomás, amelyre a b és e pontok egybeesnek a $G(p)$ görbén. Ez esetben a $b - c - d - e$ háromszöget helyettesítjük egyetlen ponttal, ami megfelel az izobár állapotváltozásnak. Ezzel összhangban az $a - b - f$ görbén végig minimális G

³Ez a konstrukció James Clerk Maxwell nevéhez fűződik.



4.5. ábra. A van der Waals-izoterma nemfizikai részén (a) a térfogat és (b) a szabadentalpia nyomásfüggése

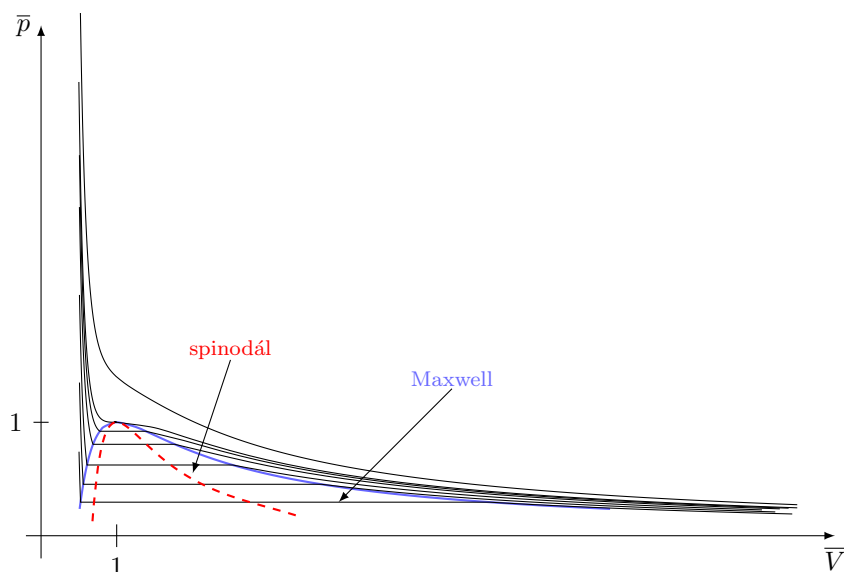
értéke. A kapott feltétel értelmében tehát

$$\Delta G_{bcde} = \int_{b-c-d-e} V dp = 0,$$

ami azt fejezi ki, hogy a Maxwell-konstrukció szerint az izobár vonal által levágott két – a 4.5(a). ábrán szürkével jelzett – síkidom területe meg kell, hogy egyezzen.

A korrigált izotermákat mutatja a 4.6. ábra. A kritikus hőmérséklet feletti izotermák alakja hasonlít az ideális gáz izotermáihoz, ezen a tartományon (szuperkritikus) gázként viselkedik a rendszer. A kritikus hőmérséklet alatt jelenik meg a Maxwell-konstrukció hatása. Az izobár szakaszoknál nagyobb térfogatokon az izotermák ugyancsak $1/V$ szerint futnak le, ami gőz fázist ír le. A térfogatot csökkentve azonban elérünk az izobár tartományra, ahol a térfogat további csökkentése esetén a rendszer nyomása változatlan. Az izobár rész alatti térfogaton a nyomás nagyon meredeken nő a térfogat csökkenésével, amit a (nehezen összenyomható) folyadék viselkedésével azonosítunk.

Eszerint a Maxwell-konstrukcióból származó izobár szakasz a koegzisztencia tartományát helyettesíti: az adott (kritikusnál alacsonyabb) hőmérsékleten a gőz fázis folyadékká kondenzálódik, miközben a gőznyomás változatlan. Ugyanakkor fontos szem előtt tartani, hogy a Maxwell által kivágott régióban nincsenek állapotok, az izotermán a szakasz egyik végpontjából rögtön a másikba jutunk át (miközben a két végpontnak megfelelő fázisok aránya a valós térben folytonosan átmegy a tiszta gőzből a tiszta folyadékba, vagy



4.6. ábra. A Maxwell-konstrukcióval korrigált izotermák a van der Waals-elméletben. A levágásból kapott harang és a spinodál között az eredeti egyenlet metastabilis állapotai vannak.

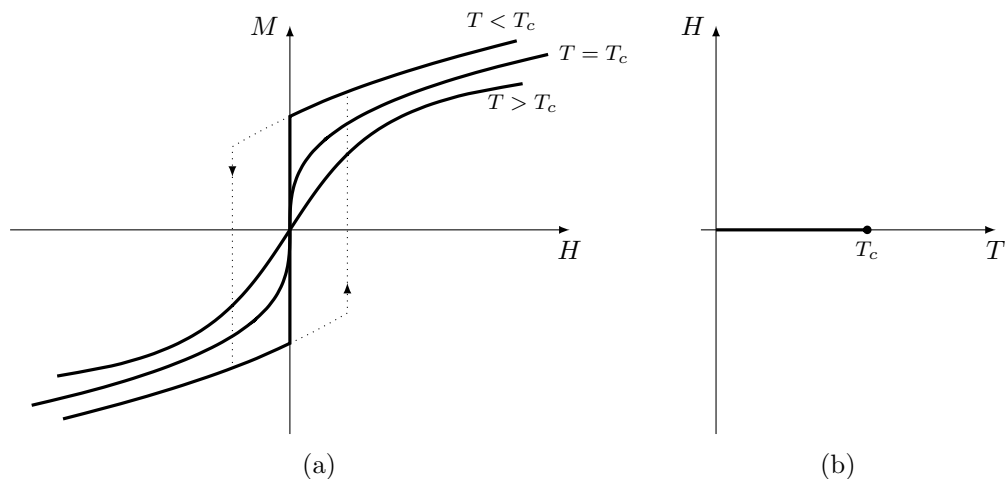
fordítva). A két térfogat, ami a konstrukcióból származik, a tiszta gőz illetve a tiszta folyadék térfogata (vö. a 4.2(b). ábrával), és az izotermák nemmonoton viselkedése az elsőrendű fázisátalakulással függ össze. Látjuk, hogy valóban lehetséges a folyadékból a gőz fázisba folytonosan átjutni, ehhez az kell, hogy felmenjünk a kritikus hőmérséklet fölé. Így a van der Waals-elmélet kvalitatíve leírja a fázisdiagram kritikus pont körüli tartományát.

Az izotermák korrekciójára azért volt szükség, mert a szubkritikus izotermák szélsőértékei között negatív kompresszibilitású állapotok adódtak. A Maxwell-féle konstrukció azonban olyan állapotokat is eltüntet, amelyek kompresszibilitása pozitív. Ezek *metastabilis állapotok*⁴, amelyek a túlhűtött gőz illetve a túlhevített folyadék fázisoknak felelnek meg. A metastabilitás határát a negatív kompresszibilitású tartomány kezdete határozza meg, ezeknek a pontoknak a különböző hőmérsékletekre vett összessége a *spinodál* (4.6. ábra). A spinodált meghatározhatjuk, ha a 4.4(b). ábrán lévő növekvő szakasz $V_1(T)$, $V_2(T)$ végpontjaihoz hasonlóan minden $T < T_c$ hőmérsékleten megkeressük az állapotegyenlet (fizikailag releváns) szélsőértékeit.

⁴A szabadentalpia minimuma alapján nem ezek adják a rendszer egyensúlyi állapotát, azonban lokális zavarokra nézve stabilak lehetnek.

4.2.4. Ferromágneses fázisátalakulás

Fenomenológia



4.7. ábra. Külső H mágneses térbe helyezett mágnes (a) izotermái és (b) fázisdiagramja

Egy mágnes (pontosabban ferromágneses anyagot) külső H mágneses térbe téve, a tér és a hőmérséklet változtatásával mágneses fázisátalakulásokat is vizsgálhatunk. A mágneses teret állandó hőmérséklet mellett változtatva, megmérhetjük a mágnes „izotermáit”. A 4.7(a). ábra mutatja, hogy a mágnesre jellemző T_c Curie-hőmérséklet alatt a mágnesezettség zérus külső tér esetén sem csökken nullára, hanem valamilyen véges értéken marad (ez az úgynevezett *remanens mágnesezettség*). Valódi mágnesek hiszterézist is mutatnak, vagyis H -t nullára csökkentve, majd ellentétes irányból tovább növelve M nem ugrik rögtön át az ellentétes előjelű görberészre, hanem egy darabig folytonosan csökken a remanencia alatt (ez az állapot metastabilis, és teljesen megfelel a túlűtött gőznek egy folyadék-gőz átalakulásban). T_c felett a mágnesezettség valamilyen jámbor folytonos függvénye a külső térnek, ennek origóbeli meredeksége a χ_T (izoterm) mágnesezes szuszceptibilitás. A Curie-hőmérsékleten a mágnesezettség valamilyen nemtriviális hatványfüggvénye a külső térnek, $|M| \propto |H|^{\frac{1}{\delta}}$, ahol δ egy *kritikus exponens*.

A nagyon egyszerű fázisdiagram (4.7(b). ábra) leplezi, hogy a ferromágnes–paramágnes fázisátalakulás rengeteg hasonlóságot mutat a folyadék-gőz átalakulással. A fázisdiagramban ugyanis egy szinguláris vonalat találunk $H = 0$ mellett, ami T_c -nél véget ér. A kritikus Curie-hőmérséklet alatt két fázisa van a mágnesnek, és ezeket az különbözteti meg egymástól, hogy ellenkező irányba áll mágnesezettségük. T_c alatt a mágneses teret pozitívról negatívra csökkentve, a $H = 0$ értéket átmetszve elsőrendű fázisátalakulásba hajtjuk a rendszert (eközben a mágnesezettség a remanens értékről átmegy azonos nagy-

ságú, de ellentétes irányú értékbe). Folytonosan is átjuthatunk azonban a másik fázisba, ha a kritikus pont fölé fűtjük a rendszert, és ott fordítjuk meg a külső teret.

A folyadék-gőz átalakuláshoz képest megfigyelhető egyik fő különbség az, hogy külső mágneses tér nélkül a mágnesek invariánsak az időtükrözésre. Ez azzal a következménnyel jár, hogy a mágnesezettséget ellentettjére változtatva a rendszer energiája nem változik (természetesen $H \neq 0$ esetben ez már nem igaz). Ez a szimmetria hiányozni látszik a van der Waals-elméletből. Valójában úgy kaphatunk hasonló képet a folyadék-gőz átalakulásnál, ha a 4.3. ábra kritikus pont körüli részére ráközelítünk, eltranszformálva a koordinátarendszerünket.

Külső tér nélkül T_c alá hűtve a mágneses rendszert, szemből ráfutunk a kritikus pontra (lásd a 4.7(b). ábrát). Véletlen módon, a pillanatnyi fluktuációktól függően a fázisgörbének vagy a felső, vagy az alsó oldalára jutunk. A kritikus hőmérséklet alatt tehát megjelenik a két, fizikailag különböző fázis, és a rendszer véletlenszerűen kiválasztja az egyiket. A kapott állapot – a rendszert leíró Hamilton-operátorral ellentétben – már nem invariáns az időtükrözésre, hiszen a pozitív illetve a negatív mágnesezettség eltérő fizikai állapotot jelent. *Spontán szimmetriasértésnek* nevezik ezt a jelenséget, amikor egy rendszer állapota alacsonyabb szimmetriájú, mint a rendszert leíró Hamilton-operátor (vagy általánosabb esetekben a Hamilton-függvény⁵).

Külső tér nélkül másodrendű fázisátalakulás megy végbe a kritikus hőmérsékleten. Ez például abban nyilvánul meg, hogy a mágnesezettség (hűtve) folytonosan nő fel 0-ról, az átalakulás nem jár látens hővel, és a fajhőnek ugrása van T_c -n. Fontos kísérleti tapasztalat, hogy ezen a kritikus pont közelében több fizikai mennyiség valamilyen hatványfüggvény szerinti függést mutat H -tól illetve T -tól (a már említett $|M|_{T=T_c} \sim |H|^{\frac{1}{\delta}}$ függéshez hasonlóan). $H = 0$ mellett a mágnesezettség például T_c felett zérus, alatta viszont

$$M \sim (T_c - T)^\beta$$

függvény szerint függ a hőmérséklettől. A szuszceptibilitás T_c felett illetve a hőkapacitás T_c körül

$$\chi_T \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} \sim \frac{1}{(T - T_c)^\gamma},$$

$$C_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$$

függvények szerint futnak le. Az α , β , γ , δ kitevők *kritikus exponensek*, amelyek a másodrendű fázisátalakulást jellemzik. Látni fogjuk, hogy a kritikus exponensek szerint osztályozhatóak a fázisátalakulások, és egészen különböző rendszerek is mutathatnak azonos kritikus viselkedést.

⁵A mágnesség jelensége tisztán kvantummechanikai eredetű. A Bohr–van Leeuwen-tétel értelmében egy klasszikus mechanikai rendszerben a mágnesezettség sokaságátlagja zérus.

Spinmodell

Tekintsünk először egy nemkölsönható mágneses rendszert! Egy s spinű részecske impulzusmomentumának a kvantálási tengelyre eső m vetületének kvantumszáma $2s + 1$ különböző érték lehet $-s$ -től s -ig. Ha a mágneses tér irányát tekintjük z tengelynek, akkor független részecskék (spinek) energiáját a

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu_B g H \sum_n \hat{S}^z(n) = -\tilde{h} \sum_n \hat{S}^z(n)$$

Hamilton-operátor írja le, ahol g a spinek Landé-féle g -faktora,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

a *Bohr-magneton* (itt m_e a szabad elektron nyugalmi tömege) és \hat{S}^z a dimenziótlanított spin. A Hamilton-operátor sajátértékei így

$$E(m_1, \dots, m_N) = -\tilde{h} \sum_n m_n,$$

ha $\hbar m_i$ az i . rácsponton lévő spin impulzusmomentumának z komponense. Ha a spineket rácson vizsgáljuk, és így megkülönböztethetőek, akkor az N -részecskés rendszer állapotösszege

$$Z = Z_1^N,$$

ahol az egyrészecske-állapotösszeg

$$Z_1 = \sum_{m=-s}^s e^{\beta \tilde{h} m}.$$

A rendszer M mágnesezettségét a spin z komponensének várható értéke adja ($\mu_B g$ dimenziós faktoral), tehát

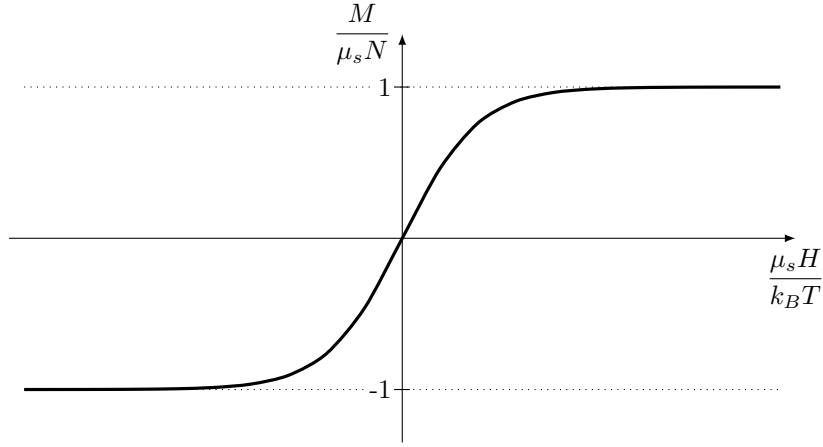
$$M = N \mu_B g \sum_{m=-s}^s m \frac{e^{\beta \tilde{h} m}}{Z_1} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta H} = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \right)_{T,V}.$$

Ezzel definiálhatjuk az

$$\mathcal{F}(T, V, H) = E - TS - HM$$

mágneses szabadenergia

$$d\mathcal{F} = SdT - pdV - MdH$$



4.8. ábra. Független spinek mágnesezettsége a külső tér és a hőmérséklet függvényében

differenciálját, ami lényegében a nagykanonikus potenciállal analóg, csak benne a kémiai potenciál szerepét a külső mágneses tér játssza. A szuszceptibilitás

$$\chi_T = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial H^2},$$

ami így a mágnesezettség fluktuációival áll összefüggésben.

A továbbiakban $s = \frac{1}{2}$ spint feltételezve, az egyrészecskés állapotösszeg

$$Z_1 = e^{\frac{\beta \tilde{h}}{2}} + e^{-\frac{\beta \tilde{h}}{2}} = 2 \operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \tilde{h}\right),$$

a mágneses szabadenergia

$$\mathcal{F} = -k_B T N \ln 2 \operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \tilde{h}\right),$$

a mágnesezettség pedig

$$M = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} = \frac{1}{2} \mu_B g N \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta \tilde{h}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \tilde{h}\right)} = \mu_s N \operatorname{th}(\beta \mu_s H). \quad (4.3)$$

A mágnesezettség tehát arányos egyetlen spin $\mu_s = \frac{1}{2} \mu_B g$ mágneses momentumával, és a mágneses tér hatására történő polarizációt egy tangens hiperbolicus függvény írja le. A hőmérséklethez képest kicsi külső tereknél a mágnesezettség lineárisan függ H -tól, nagy terekre viszont szaturálódik a rendszer, és a mágnesezettség tart a maximális $N \mu_s$

értékhez (lásd a 4.8. ábrát). A mágnesezettség-görbe origóbeli meredeksége a szuszceptibilitás,

$$\chi_T = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \beta \mu_s^2 N \frac{1}{\text{ch}(\beta \mu_s H)^2} \Big|_{H=0} \sim \frac{C}{T}.$$

A hőmérséklettel fordított arányban áll, ez a Curie-törvény. Nem feles spinnel számolva a tangens hiperbolicustól eltérő függvényalak adódott volna, de a kvalitatív viselkedés minden s értékre azonos.⁶ Látjuk, hogy független spinek csak a Curie-törvény által leírt paramágneses viselkedést tudják mutatni, ferromágnességhez csak a spinek közötti kölcsönhatás vezethet.

A ferromágneses rendeződés alapja a *ferromágneses kölcsönhatás*, ami miatt energetikailag kedvező, ha a spinek egymással párhuzamosan állnak. A Boltzmann-féle rendeződési elv segítségével megérthetjük a ferromágneses–paramágneses fázisátalakulást: alacsony hőmérsékleten a kölcsönhatási energia minimuma határozza meg az állapotot, ezért az összes spin párhuzamosan áll (ferromágneses fázis), magas hőmérsékleten viszont a $-TS$ entrópiatag dominál a szabadenergiában, így a spinek rendezetlenül állnak (paramágneses fázis).

A ferromágnesség legegyszerűbb modellje az elsőszomszéd *Ising-modell*, ami mágneses modellek egész családjának az alaptípusa. A modellben minden rácsponton a spin állása $m_i = \pm 1$ lehet. A rendszer energiáját a

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - h \sum_i m_i.$$

Hamilton-függvény adja, ahol $\langle i, j \rangle$ rendezetlen elsőszomszéd párokon fut végig, és $J > 0$ a kölcsönhatás erőssége. A fizikai példával való kapcsolathoz (ahol $S^z(i) = m_i/2$)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -4J \sum_{\langle i,j \rangle} S^z(i) S^z(j) - 2h \sum_i S^z(i) \\ &= -\tilde{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S^z(i) S^z(j) - \tilde{h} \sum_i S^z(i) \end{aligned}$$

írható, így leolvasható a modell paramétereinek és a fizikai csatolásoknak a kapcsolata. A modell egydimenziós esetben könnyen megoldható, és nem mutat fázisátalakulást; a kétdimenziós esetről Lars Onsager 1944-ben mutatta meg egzaktul, hogy paramágneses–ferromágneses fázisátalakulást mutat véges hőmérsékleten. Háromdimenziós esetre a mai napig nincs egzakt megoldás.

Széles körben alkalmazható, és általában egzaktul oldható eredményre vezet az úgynevezett *átlagtér-közelítés* (angolul *mean field theory*). Segítségével fontos ismereteket

⁶Általános s spin esetén a mágnesezettség telítődését az úgynevezett Brillouin-függvények írják le, amelyeknek $s = \frac{1}{2}$ indexű tagja épp a th függvény.

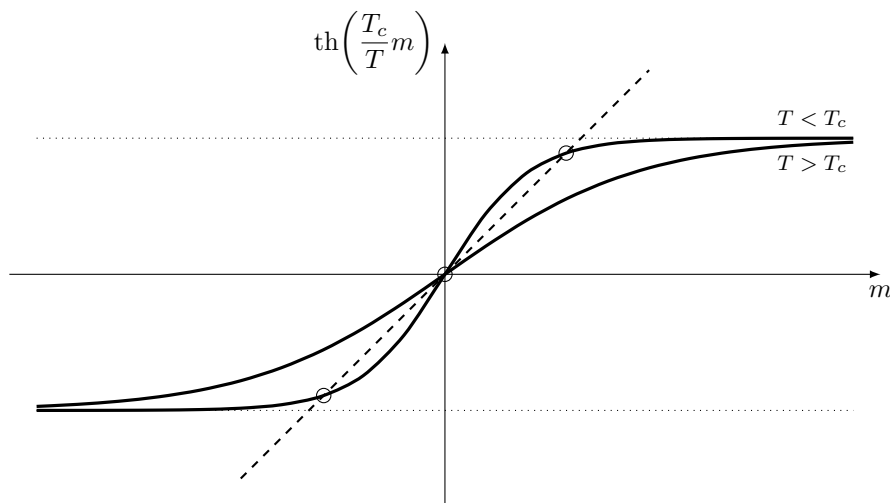
szerezhetünk a modellek alapvető fizikájáról, bár később szembesülni fogunk a módszer korlátaival is. Az átlagtér-közelítés értelmében az egyes spinek kölcsönhatási energiájában a szomszádok *átlagos* hatását vesszük csak figyelembe. A Hamilton-függvényt átírva

$$\mathcal{H} = - \sum_i m_i \left[\frac{J}{2} \sum_{\substack{j \\ \langle i,j \rangle}} m_j + h \right],$$

ahol tehát helyettesítjük a j -re történő összegzésben m_j -t annak $\langle m_j \rangle$ átlagértékével (ez valójában független a rácshintől). Ennek szellemében az átlagtér Hamilton-függvény definíció szerint

$$\mathcal{H}_{MF} = - \sum_i m_i \left[\frac{J}{2} z \langle m_j \rangle + h \right] = - \sum_i m_i h_{\text{eff}}, \quad (4.4)$$

ahol z az egyes rácspontok *koordinációs száma* (azaz az elsőszomszédok száma minden rácsponton). A közelítő Hamilton-függvény formálisan már egy nemkölcsönható rendszert ír le, bár a h_{eff} effektív tér impliciten függ magától az átlagos mágnesezettségtől. Szokás h_{eff} -et átlagtérnek, molekuláris térnek vagy Weiss-térnek is hívni, speciálisan az Ising-modell átlagtér-közelítését pedig molekuláristér-elméletnek (molecular field theory) is nevezik.



4.9. ábra. Az átlagtér-elmélet önkonzisztencia-feltétele grafikusán könnyen teljesíthető

Az átlagtér-közelítésről – mivel effektíve nemkölcsönható elmélet – tudjuk, hogy

$m = \langle m_i \rangle$ mágnesezettsége (4.3) megfelelő átskálázásával

$$m = \text{th}\left(\frac{h_{\text{eff}}}{k_B T}\right) = \text{th}(\beta[h + Jzm]). \quad (4.5)$$

Ennek az m -ben implicit egyenletnek a megoldásához a jobb oldali (hőmérsékletfüggő) függvény metszéspontját keressük a bal oldalon lévő (hőmérsékletfüggetlen) lineáris függvénnyel (a kritikus viselkedéshez pedig $h = 0$ esetet teszünk fel). Az egyenletnek vagy három, vagy egyetlen megoldása van, hiszen a jobb oldalon álló páratlan függvény pozitív helyeken szigorúan konkáv és aszimptotikusan konstans értékhez tart (lásd a 4.9. ábrát). Magas hőmérsékleten a bal oldal majorálja a jobb oldalt, ilyenkor csak az $m = 0$ triviális megoldás adódik a (4.5) önkonzisztencia-egyenletre, tehát a megoldás paramágneses. Alacsony hőmérsékleten a két függvénynek vannak nemtriviális metszéspontjai is, ami ferromágneses megoldások jelenlétére utal. A két fázis közti átmenetnél – tehát a Curie-ponton – a két függvény összesimul az origóban,

$$\left. \frac{\partial}{\partial m} \text{th}(\beta Jzm) \right|_{\substack{T=T_c \\ m=0}} = 1,$$

így az átlagtér-közelítésből

$$k_B T_c = Jz.$$

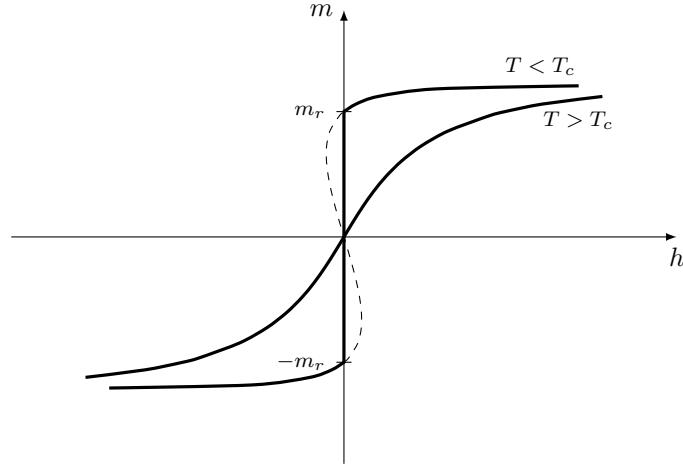
A (4.5) egyenlet invertálásával explicit összefüggést kaphatunk a külső tér és a mágnesezettség között,

$$h = k_B T \text{arth } m - k_B T_c m. \quad (4.6)$$

Az ebből adódó $m-h$ izotermák lefutása teljesen analóg a van der Waals-egyenlet $V-p$ izotermáival (4.10. ábra). Magas hőmérsékleten $m(h)$ monoton nő, és a függvény invertálható. T_c hőmérséklet alatt azonban lokális szélsőértékek jelennek meg, és az origó közelében negatív szuszeptibilitás adódik. Ismét instabil állapotok jelennek tehát meg. A megoldás most kézenfekvő a rendszer időtükrözési szimmetriája miatt: a 4.10. ábrán látható módon levágjuk az oszcilláló részeket $h = 0$ -nál, tehát a mágneses teret csökkentve, azzal zérus értékhez elérve a remanens mágnesezettségnek megfelelő értékről a rendszer átugrik annak ellentettjébe, ha megfordítjuk a külső teret (ez elsőrendű fázisátalakulás).

A kritikus pont közelében (ahol m kicsi) sorba fejthetjük a (4.5) egyenletet $h = 0$ mellett $m = 0$ körül, így T_c alatt az

$$m = \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} m \right)^3$$



4.10. ábra. Az Ising-modell átlagtér-közelítésének mágnesezettség-görbéi. A negatív szuszceptibilitású tartomány nem stabil, h előjelváltásakor m is ugrásszerűen előjelet vált (m_r a remanens mágnesezettség).

egyenlet nemtriviális megoldásai mutatják a mágnesezettség hőmérsékletfüggését. Ebből átlagtér-közelítésben a remanens mágnesezettség a kritikus pont közelében

$$m_r = \sqrt{3 \frac{T^2 T_c - T}{T_c^2}} \approx \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}},$$

ami tehát hatványszerű függést mutat. Megengedve kicsi külső teret a kritikus pont közelében, a (4.6) egyenletből

$$h = k_B T \operatorname{arth} m - k_B T_c m \approx k_B (T - T_c) m + \frac{1}{3} (k_B T m)^3,$$

így a szuszceptibilitás a paramágneses fázisban

$$\chi T \sim \frac{1}{T - T_c}$$

ahogy $T \rightarrow T_c$, ez a *Curie–Weiss-törvény*. A szuszceptibilitásban T_c hőmérsékleten fellépő divergencia a rendszer intenzív válaszát mutatja a külső hatásra nézve, ami a másodrendű fázisátalakulást jelzi.

Szabadenergia

Határozzuk meg a mágneses rendszer szabadenergiáját $m = \langle m_i \rangle$ mágnesezettség mellett! Az átlagtér-közelítés esetén – a (4.4) Hamilton-függvény szétcsatolódása miatt – a

spinek egymástól függetlenül állnak felfele vagy lefele, emiatt a kétféle lehetséges irány valószínűsége

$$p_{\uparrow} = \frac{1+m}{2}, \quad p_{\downarrow} = \frac{1-m}{2},$$

az entrópia pedig

$$S = -Nk_B (p_{\uparrow} \ln p_{\uparrow} + p_{\downarrow} \ln p_{\downarrow}) = -Nk_B \frac{1}{2} \left(\ln(1-m^2) + m \ln \frac{1+m}{1-m} \right).$$

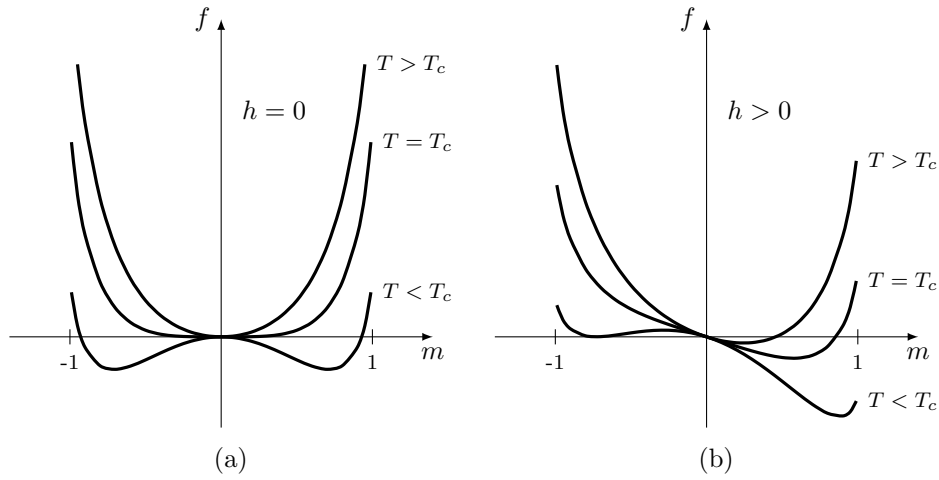
Az átlagenergia

$$\bar{E} = \langle H_{MF} \rangle = -N \frac{J}{2} z m^2 - N h m,$$

amiből a fajlagos szabadenergia átlagtér-közelítésben

$$f = \frac{F}{N} = \frac{1}{N} (\bar{E} - TS) = -\frac{Jz}{2} m^2 - h m + k_B T \frac{1}{2} \left(\ln(1-m^2) + m \ln \frac{1+m}{1-m} \right).$$

Ennek szélsőértékeit épp a (4.5) implicit egyenlet megoldásai adják. A szabadenergia különböző hőmérsékleteken illetve külső tér melletti lefutása a 4.11. ábrán látható.



4.11. ábra. A fajlagos átlagtér-szabadenergia (a) külső tér nélkül (b) nemzérus külső tér esetén

A szabadenergia minimumainak vizsgálatával megérthetjük a ferromágnes-paramágnes fázisátalakulásokat. Külső tér nélkül $f(m)$ páros függvény (4.11(a). ábra). Magas hőmérsékleten a függvénynek csak az origóban van szélsőértéke, ami minimum. $T > T_c$

esetén tehát $m = 0$ minimalizálja a szabadenergiát. A kritikus hőmérsékleten f második deriváltja is nullává válik az origóban, míg T_c alatt megjelenik két lokális minimum (ez lényegében a rendszer remanens mágnesezettsége az adott hőmérsékleten), az $m = 0$ megoldás pedig instabil lesz (lokális maximuma f -nek). Zérus hőmérséklethez tartva a minimumok kitolódnak az $m = 1$ értékhez. Mivel m magas hőmérsékleten (a rendezetlen fázisban) eltűnik, az átalakulási hőmérséklet alatt nemzérus értéket vesz fel és a teljesen rendezett állapotban 1 az értéke, ezért őt a fázisátalakulás *rendparaméterének* nevezzük. Az, hogy m értéke T függvényében folytonosan nő fel 0-ról 1-re azt jelzi, hogy a fázisátalakulás másodrendű. A spontán szimmetriasértés onnan látszik, hogy két különböző m érték is minimalizálja a szabadenergiát, de a rendszer állapotát csak az egyik jellemzi.

Nemzérus külső tér esetén a $-hm$ járulék miatt nem páros függvény a szabadenergia, a külső tér előnyben részesíti az egyik irányt (4.11(b). ábra). A lokális szélsőértékek száma nem változik, de a kritikus alatti hőmérsékleten már nem degenerált a két minimum. Emiatt mind a kritikus hőmérséklet felett, mind az alatt egyértelmű nemzérus m minimalizálja a szabadenergiát. Fázisátalakulást a külső tér változtatásával mutat a rendszer, a kritikus alatti hőmérsékleten. Ugyanis ahogy $h > 0$ nullához tart, úgy kezd degenerálttá válni a két lokális minimum. Intinitezimálisan kicsi negatív külső tér esetén megcserélődik a minimumok helyzete, és m_r helyett $-m_r$ helyen lesz f minimuma. A rendparaméter ugrásszerű változása elsőrendű fázisátalakulást jelez. A külső tér megtöri az időtükrözési szimmetriát, így spontán szimmetriasértésről sem beszélhetünk.

A kritikus viselkedés kvantitatívabb leírásához fejtsük sorba kis m -ekre a szabadenergiát, negyedik rendig! Az első logaritmikus tag

$$\ln(1 - m^2) \approx -m^2 - \frac{m^4}{2},$$

a második

$$m [\ln(1 + m) - \ln(1 - m)] \approx m \left[2m + 2\frac{m^3}{3} \right] = 2m^2 + \frac{2}{3}m^4,$$

így végül

$$f = \frac{1}{2}k_B(T - T_c)m^2 + \frac{k_B T}{12}m^4 - hm + o(m^6). \quad (4.7)$$

A kritikus pont közelében jó közelítést ad ez a sorfejtés, hiszen kis külső terekre és $T \approx T_c$ esetén m is kicsi. Lev Landau ezt a függvényalakot vette alapul a fázisátalakulások átlagtér-leírásához, általánosítva a feltételes szabadenergia kifejezését:

$$f(m, h, T) = a(T)m^2 + bm^4 - hm. \quad (4.8)$$

Landau valójában alapelvnek a szabadenergia analiticitását tekintette, továbbá azt, hogy az egyben a hamiltoni szimmetriáját is mutatja. A kölcsönhatás időtükrözési szimmetriája csak páros rendű tagokat hagy meg, a külső tér járuléka pedig ismert. A (4.7)

eredmény kritikus viselkedésének megragadásához elegendő a paraméterek

$$a(T) = \tilde{a} \cdot (T - T_c),$$

$$b = \text{const.}$$

alakú megválasztása (hiszen csak $T \approx T_c$ érdekes). A Landau-elmélet (4.8) szabadenergiája hasonló kvalitatív függést mutat, mint ami a 4.11. ábrán látható (természetesen szűkebb mágnesezettség-tartományban). Így a fázisátalakulásról tett kvalitatív észrevételek most is érvényesek. Az egyszerű analitikus formulával viszont kvantitatíven is vizsgálhatjuk a kritikus viselkedést.

A szabadenergia minimum- és stabilitásfeltétele

$$\frac{\partial f}{\partial m} = 2a(T)m + 4bm^3 - h = 0,$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} = 2a(T) + 12bm^2 > 0.$$

Ha nincs külső tér, akkor a lehetséges minimumok

$$m = 0, \quad m^2 = -\frac{a(T)}{b}.$$

A kritikus hőmérséklet felett $a(T) > 0$, így csak $m = 0$ megoldás, és ez stabil. T_c alatt

$$m = \pm \frac{|a(T)|}{2b} \propto \sqrt{T_c - T} = (T_c - T)^\beta,$$

így a megfelelő kritikus exponens $\beta = \frac{1}{2}$. A kritikus hőmérsékleten $a(T_c) = 0$, ezért a külső tér függvényében

$$m = \left(\frac{h}{4b}\right)^{\frac{1}{3}} \propto h^{\frac{1}{\delta}},$$

így $\delta = 3$. A paramágneses fázisban m folytonos h -ban, így m -ben vezető rendben

$$m = \frac{h}{2a(T)},$$

így a rendparaméter szuszceptibilitása

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{h}{2a(T)} \propto \frac{1}{T - T_c}$$

a $\gamma = 1$ kritikus exponenssel. A hőkapacitás exponenséhez vegyük észre, hogy $h = 0$ esetén, a kritikus hőmérséklet felett $f = 0$ egyensúlyban, alatta viszont $m^2 = -a(T)/2b$ miatt

$$f = -\frac{1}{2} \frac{a^2}{2b} \propto (T - T_c)^2,$$

ezért a

$$C \propto \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}$$

hőkapacitás nemzérus konstans. A kritikus hőmérsékleten a hőkapacitásnak tehát ugrása van, $\alpha = 0$ exponenssel.

A szuszceptibilitás a rendparaméter fluktuációival áll összefüggésben, és divergens viselkedése végső soron a korrelációs függvényben gyökerezik. Általában a

$$C_{ij} \equiv C(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \equiv \langle (m_i - m)(m_j - m) \rangle = \langle m_i m_j \rangle - \langle m_i \rangle \langle m_j \rangle$$

korrelációs függvény a $\xi(T)$ *korrelációs hossz*nak nevezett karakterisztikus távolságon túl levág,

$$C(\mathbf{r}) \sim e^{-\frac{r}{\xi}}.$$

A korrelációs hossz az a mérettartomány, amin belül még van kapcsolat a spinek állása között. A kritikus hőmérsékleten azonban a

$$\chi \propto \int C(\mathbf{r}) d^d r$$

szuszceptibilitás divergál, ami motiválja a korrelációs függvény

$$C(\mathbf{r}) = \frac{\text{const}}{r^{d-2+\eta}} e^{-\frac{r}{\xi(T)}}$$

alakját az η kritikus exponenssel. Azt is látjuk, hogy egyben a korrelációs hosszak divergálnia kell a kritikus hőmérsékleten, így ilyenkor a korrelációs függvény hatványfüggvény szerint cseng le. A korrelációs hossz

$$\xi(T) \propto \frac{1}{(T - T_c)^\nu}$$

divergenciáját jellemzi a ν kritikus exponens. A korrelált tartományok méretének felrobbanása azt jelzi, hogy másodrendű fázisátalakulásnál a fluktuációk drasztikusan felerősödnek. Ennek tudható be a folyadék-gőz rendszerekben tapasztalható *kritikus opaleszcencia*, amikor a kritikus ponton fehéres köddé válik a gőz. A kritikus fluktuációk során egyre kiterjedtebb tartományokban csapódik össze folyadékká a gáz, mígnem a korrelációs hossz összemérhetővé válik a fény hullámhosszával. Ezen a ponton a látható fény teljes spektrumán szórnak a lecsapódó részecskefűrtök, így átlátszatlaná válik a rendszer.

A fenti, kritikus pont közelében érvényes hatványfüggvényszerű viselkedés sokféle fizikai rendszer megfelelő mennyiségeiben megjelenik. Bár a különféle rendszerek kritikus

exponens	2d Ising	3d Ising	átlagtér
α	0	0,12	0
β	$\frac{1}{8}$	0,31	$\frac{1}{2}$
γ	$\frac{7}{4}$	1,25	1
δ	15	5,2	3
ν	1	0,64	$\frac{1}{2}$
η	$\frac{1}{4}$	0,056	0

4.1. táblázat. Néhány univerzálitási osztály kritikus exponensei (a 3d Ising-modell kivételével mindegyik exponens egzakt)

exponensei sokfélék lehetnek, de léteznek *univerzálitási osztályok*, amelyeken belül az exponensek megegyeznek. Univerzális továbbá a kritikus viselkedés olyan értelemben, hogy a kritikus exponensek nem függnak a rendszer bizonyos mikroszkopikus részleteitől – például mágneses modelleknél a rácstól, a rövidtávú kölcsönhatás hatótávolságától –, csak olyan fundamentális tulajdonságoktól, mint a rendszer dimenziószáma és a Hamilton-operátor szimmetriája. Kísérletek tanúbizonysága szerint például azonos kritikus viselkedést mutat az uniaxiális mágnesek rendeződése, a folyadék-gőz kritikus viselkedés és a kétkomponensű ötvözetek kritikus szétválása, mint a háromdimenziós Ising-modell, de az ennek megfelelő kritikus exponensek nagyban eltérnek más dimenziószám esetén, vagy például az átlagtér exponensektől. Néhány reprezentatív elmélet kritikus exponenseit mutatja a 4.1. táblázat.

Skálázás és univerzálitás

A hatványfüggvények bizonyos értelemben kitüntetettek a fizikában. Esetükben nincs az adott függvényt jellemző karakterisztikus mennyiség, mint például egy exponenciális lecsengés esetén. Ez valamiféle skálafüggetlenséget sugall, a kritikus rendszerekben nincs mikroszkopikus méretskála. Ez a tulajdonság a homogén függvények segítségével érthető meg.

Ha egy $f(x, y, \dots)$ függvényre valamilyen p, q, \dots számokkal

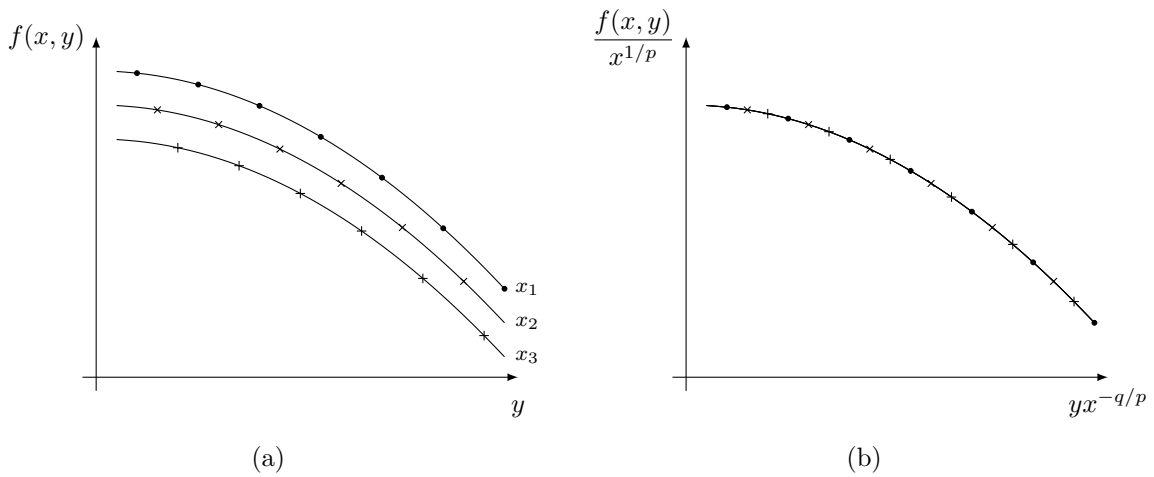
$$f(b^p x, b^q y, \dots) = b \cdot f(x, y, \dots)$$

igaz bármilyen valós b -re, akkor azt mondjuk, hogy f a változói *általánosított homogén*

*f*függvénye. Ilyenkor $b = x^{-1/p}$ választással, például kétváltozós esetben

$$f(x, y) = x^{\frac{1}{p}} f\left(1, \frac{y}{x^{q/p}}\right) = x^{\frac{1}{p}} \tilde{f}\left(\frac{y}{x^{q/p}}\right),$$

tehát az f kétváltozós homogén függvény redukálható az \tilde{f} egyváltozós függvényre. Ha az $f(x, y)$ függvényt x paraméterű y -függő görbék seregének képzeljük el, akkor ilyenkor az $f(x, y)$ görbesereg összekálázható egyetlen görbére, ha $f \cdot x^{-1/p}$ -t ábrázoljuk $yx^{-q/p}$ függvényében (lásd a 4.12. ábrát).



4.12. ábra. Az $f(x, y)$ általánosított homogén függvény átskálázható egy közös mestergörbére

Kísérletek azt mutatják, hogy a különböző külső tereknél mérhető $m(T)$ görbék hasonló módon összekálázhatóak. Bár a kritikus hőmérséklet alatt és felett eltérő görbéket kapunk, de vannak olyan (jól meghatározott) ε, ρ számok, hogy

$$m\left(\frac{T - T_c}{T_c}, h\right) \equiv m(\tau, h) = |\tau|^\varepsilon \cdot g_\pm\left(\frac{h}{|\tau|^\rho}\right),$$

ahol τ a *redukált hőmérséklet*, és g_+ illetve g_- a két hőmérséklettartományra vonatkozó átskálázott függvények. A mágnesezettség tehát általánosított homogén függvénye a redukált hőmérsékletnek és a külső térnek. Benjamin Widom ezt a kísérleti tapasztalatot általánosítva feltette, hogy ez a tulajdonság a szabadenergiát is jellemzi a kritikus pont közelében, így

$$f(\tau, h) = \frac{1}{b} f(b^x \tau, b^y h)$$

valamilyen x, y exponensekkel. Speciálisan $b = |\tau|^{-1/x}$ választással

$$f(\tau, h) = |\tau|^{1/x} \tilde{f}_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{y/x}} \right).$$

Ebből a mágnesezettség

$$m(\tau, h) = -\frac{\partial f}{\partial h} = |\tau|^{\frac{1-y}{x}} \left[-\tilde{f}'_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{y/x}} \right) \right] = |\tau|^{\frac{1-y}{x}} g_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{\frac{y}{x}}} \right), \quad (4.9)$$

tehát a hipotézis megfelel a kísérleti tapasztalatnak, továbbá az exponensek közötti kapcsolat

$$\varepsilon = \frac{1-x}{y},$$

$$\rho = \frac{y}{x}.$$

Az általános homogenitási hipotézis azonban ennél sokkal többet is tud, ugyanis segítségével a kritikus exponensek léte is magyarázható.

Külső tér nélkül

$$f(\tau, h = 0) = |\tau|^{1/x} \tilde{f}_{\pm}(0),$$

amiből a fajlagos entrópia

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{1}{T_c} \frac{\partial f}{\partial \tau} \propto |\tau|^{\frac{1-x}{x}},$$

a (részecskeszámra vonatkoztatott) fajhő

$$c_v = T \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{T}{T_c} \frac{\partial s}{\partial \tau} \propto |\tau|^{\frac{1}{x}-2} = |\tau|^{-\alpha}.$$

A fajhő hatványfüggvény alakja tehát f általános homogenitásának közvetlen következménye, továbbá a fajhőexponens

$$\alpha = 2 - \frac{1}{x}.$$

A prefaktorok függnak τ előjelétől, ami fajhőugráshoz vezethet még akkor is, ha $\alpha = 0$. A mágnesezettség (4.9) alakjából $h = 0$, $\tau < 0$ esetén

$$m(\tau, h = 0) \propto |\tau|^{\frac{1-y}{x}},$$

$$\beta = \frac{1-y}{x}.$$

A szuszeptibilitás kritikus exponenséhez

$$\chi \propto \left. \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \right|_{h=0} = |\tau|^{\frac{1-2y}{x}} \tilde{f}_{\pm}'' \left(\frac{h}{|\tau|^{y/x}} \right) \Big|_{h=0} \propto |\tau|^{\frac{1-2y}{x}} = |\tau|^{-\gamma},$$

$$\gamma = \frac{2y-1}{x}.$$

Véges külső teret megengedve,

$$m(\tau, h) = |\tau|^{\varepsilon} g_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{\rho}} \right) = \left(\frac{|\tau|^{\rho}}{|h|} \right)^{\frac{\varepsilon}{\rho}} |h|^{\frac{\varepsilon}{\rho}} g_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{\rho}} \right) = |h|^{\frac{\varepsilon}{\rho}} G_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{\rho}} \right)$$

egy új skálafüggvénnyel, amiből a kritikus hőmérsékleten

$$m(\tau = 0, h) = |h|^{\frac{\varepsilon}{\rho}} G_{\pm}(0) \propto h^{\frac{1}{\delta}},$$

$$\delta = \frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{y}{1-y}.$$

Az általános homogenitás hipotézisével tehát négy kritikus exponenst visszavezettünk a szabadenergia két exponensére. Ez azt is jelenti, hogy az α , β , γ , δ exponensek nem függetlenek, hanem közöttük általános összefüggéseket találhatunk, az

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

Rushbrooke-féle és a

$$\beta(\delta - 1) = \gamma$$

Widom-féle skálatörvényt. A ν és η kritikus exponensek értelmezéséhez fel kell tennünk a korrelációs függvénynek már korábban felírt, kísérletileg alátámasztott alakját,

$$C(\xi(\tau), \mathbf{r}) = \frac{1}{|\tau|^{d-2+\eta}} q_{\pm} \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\xi} \right),$$

ami tehát ugyancsak általánosított homogén függvény. A szuszeptilitás T_c hőmérsékleten mutatott divergenciája ekvivalens ξ hatványfüggvény szerinti divergenciájával. Ugyanis a fajlagos izoterm szuszeptibilitás

$$\frac{1}{N} \chi_T = - \frac{\partial^2 f}{\partial H^2} = - \left(\frac{\mu_B g}{2} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} = \left(\frac{\mu_B g}{2} \right)^2 k_B T \frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln Z,$$

ami alapján a szuszeptibilitás megszokott módon összefüggésbe hozható a spinrendszer korrelációs függvényével,

$$\chi_T = \left(\frac{\mu_B g}{2} \right)^2 \frac{1}{k_B T} \sum_{i,j} (\langle m_i m_j \rangle - \langle m_i \rangle \langle m_j \rangle) = N \left(\frac{\mu_B g}{2} \right)^2 \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{r}_i} C(\mathbf{r}_i).$$

Ehhez mindössze annyit tettünk fel a rendszerről, hogy eltolásinvariáns és Hamilton-operátorában egy Zeeman-energia jellegű taggal csatolódik a spin a külső térhez. Mivel viszont

$$\sum_{\mathbf{r}_i} C(\mathbf{r}_i) = \int \frac{1}{|r|^{d-2+\eta}} q_{\pm} \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\xi} \right) \frac{d^d r}{a^d} \propto \xi^{2-\eta}$$

(az a rácsállandóval), ezért

$$\chi_T \propto \xi^{2-\eta} \propto |\tau|^{-\nu(2-\eta)},$$

így adódik a

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

Fischer-féle skálatörvény.

A Widom-féle általános homogenitási hipotézis után tehát természetes módon következett a fizikai mennyiségek jellegzetes hatványfüggvény alakja, és új eredményként a skálaösszefüggések is. Továbbra is kérdés, hogy az általános homogenitás mivel magyarázható. Leo Kadanoff mutatott rá, hogy a korrelációs hossz T_c körüli divergenciáját kell a kritikus jelenségek megértésének középpontjába helyezni.

Képzeljünk el Ising-spineket egy rácson! Az a rácsállandójú spineket csoportosítsuk $b \times b$ elemű négyzetes blokkokba, amelyek élhossza így ba . Valahol a kritikus pont közelében a ξ korrelációs hossz nagyon nagy lehet, így tegyük fel, hogy $ba \ll \xi$. Ezen a hőmérsékleten tehát korreláltak egy blokkon belül a spinfluktuációk. Ennek szellemében definiáljuk az I blokkhoz a

$$\sigma'_I = \sum_{j \in I} m_j$$

blokkspint, aminek értéke -9 és 9 között változhat. A rendszert kinagyítva, a blokkspineket Ising-szerű σ_I spinekkel helyettesítjük, aminek alapja a többségi szabály:

$$\sigma_I = \text{sgn } \sigma'_I.$$

A *Kadanoff-féle blokktranszformáció* során a kezdeti

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - h \sum_i m_i$$

Ising-modellt áttanszformáljuk egy σ_I -kre érvényes modellre,

$$\mathcal{H}_b(\{\sigma\}) = -J_b \sum_{\langle I,J \rangle} \sigma_I \sigma_J - h_b \sum_I \sigma_I.$$

A feltételezés, hogy a blokkspinekre is Ising-modell írható fel átskálázott csatolásokkal, igen erős, de amennyiben érvényes, akkor ugyanazt a fizikát kell kapnunk a blokktranszformáció után is. A transzformáció miatt az új rendszerben $a_b = ba$ a rácsállandó, a korrelációs hossz pedig b egységekben mérve lecsökken, így $\xi_b = \xi/b$. Ha pedig a fizika ugyanaz a régi és a transzformált rendszerben, az annyit jelent, hogy a fajlagos szabadenergia megegyezik a kettőben. Figyelembe véve, hogy a transzformált rendszerben kevesebb spin van, a

$$b^d f(\tau, h) = f(\tau_b, h_b)$$

feltételre jutunk. Az eredeti rendszer $\xi \propto |\tau|^{-\nu}$ feltételét a transzformáltakra is megköveteljük,

$$\xi_b \propto |\tau_b|^{-\nu},$$

ugyanakkor $\xi/b \propto |\tau|^{-\nu}$ azonos prefaktorral, így

$$\tau_b = b^{\frac{1}{\nu}} \tau,$$

és hasonlóan

$$h_b = b^{\frac{\beta+\gamma}{\nu}} h,$$

tehát a szabadenergia a blokktranszformáció segítségével

$$f(\tau, h) = b^{-d} f\left(b^{\frac{1}{\nu}} \tau, b^{\frac{\beta+\gamma}{\nu}} h\right),$$

vagyis ha a blokktranszformáció elvégezhető, akkor f általános homogenitása már ennek következménye. Ekkor $b = |\tau|^{-\nu}$ választással

$$f(\tau, 0) = |\tau|^{\nu d} f(\text{sgn } \tau, 0),$$

amiből a hőkapacitás

$$c_v \propto |\tau|^{-(2-d\nu)} \propto |\tau|^{-\alpha}.$$

A kapott skálatörvény a *Josephson-féle hiperskála-törvény*,

$$\alpha = 2 - d\nu.$$

Ez az új skálatörvény kapcsolatot teremt a rendszer dimenziószáma és a kritikus exponensek között. Ezzel együtt a hat kritikus exponens között négy összefüggést találtunk, ami alapján az univerzalitási osztályokat két független exponenssel jellemezhetjük. Bár a hiperskála-törvény nem minden esetben igaz – például a Landau-elmélet esetében sem,

ahol $\alpha_{MF} = 0$ és $\nu_{MF} = 1/2$ adódott függetlenül a dimenziótól –, de általában teljesül, ha a modell nem átlagtér. Az átlagtér-elmélet hiányossága pedig érthető, ha megfontoljuk, hogy esetében épp azokat a fluktuációkat hanyagoljuk el, amelyek a kritikus ponton nagyra nőnek.

A Kadanoff-blokktranszformáció tehát magyarázza a Widom-féle általános homogenitási hipotézist, és fizikai értelmezést is ad annak. A homogenitási összefüggésben szereplő b valamilyen értelemben a hosszúság átskálázását szolgálja, a valós tér transzformációja során pedig a redukált hőmérséklet és a külső tér anomális dimenziók szerint skálázódik. A blokktranszformáció nem ad viszont számot az univerzalitásról, és az egyes kritikus exponensek értékét sem adja meg.

A fennmaradó kérdésekre a *Wilson-féle renormálási csoporttranszformáció* adja meg a választ. Ennek alapját az az észrevétel szolgáltatja, hogy a kritikus pontban a rendszer struktúrája fraktálszerű és önhasonló, így a blokktranszformációhoz hasonló decimálási lépések során a rendszer állapota lényegében változatlan marad. A csoporttranszformáció matematikai formába önti a heurisztikusan bevezetett blokktranszformációt, magyarázatot ad az univerzalitási osztályokra, és eljárást ad a kritikus exponensek meghatározására. De valójában ennél jóval nagyobb teljesítőképességű módszerről van szó, és alkalmazhatósága túlmutat a statisztikus fizikán (kidolgozása is a részecskefizikához köthető).

Írjunk fel egy általánosított, S_i Ising-spinekből álló rendszer Hamilton-függvényét,

$$\begin{aligned}\beta\mathcal{H} &= -h \sum_i S_i - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_3 \sum_{\langle i,j,k \rangle} S_i S_j S_k + \dots \\ &= - \sum_{l=1}^{\infty} K_l S_l,\end{aligned}$$

ahol $\langle i, j, k \rangle$ valamilyen kézenfekvő értelemben elsőszomszéd hármasokat jelöl, és az S_l kifejezések definíciója

$$\begin{aligned}S_1 &= \sum_i S_i, \\ S_2 &= \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j, \\ S_3 &= \sum_{\langle i,j,k \rangle} S_i S_j S_k.\end{aligned}$$

A második csatolás az Ising-modell nyelvén $J_2 = J/k_B T$, tehát lényegében az inverz hőmérséklet szerepét játssza. A rendszert meghatározza a β hőmérséklet és a K végtelen dimenziós vektor. A renormálási csoporttranszformáció alapgondolata, hogy a rendszeren elvégezzünk egy blokktranszformációt, majd átskálázzuk a csatolásokat, így egy renormált

rendszert kapunk. Eközben a rácsállandó, a korrelációs hossz, a hőmérséklet és a szabadenergia a Kadanoff-transzformációnál látottaknak megfelelően transzformálódnak. A

$$\beta\mathcal{H} \rightarrow \beta'\mathcal{H}'$$

transzformációt úgy kell elvégezni, hogy közben \mathcal{H} alakja ne változzon, ezért szükséges K -t végtelen dimenziós vektornak feltételezni. Véges sok féle kölcsönhatási tag esetén nem lehet a transzformációra invariáns a hamiltoni, amit úgy is meg szokás fogalmazni, hogy a renormálás során új csatolások generálódnak.

A transzformáció eredményeképp a rendszert jellemző K vektor K' -be megy át, a

$$K' = \mathcal{R}(K)$$

nemlineáris transzformáció szerint. A kritikus pontban azt várjuk, hogy a rendszer invariáns a transzformációra, vagyis a transzformáció

$$K^* = \mathcal{R}(K^*)$$

fixpontját keressük. Ebben a rendszerben a korrelációs hossz is invariáns, így

$$\xi^* = \frac{\xi^*}{b},$$

aminek $\xi^* = 0$ illetve $\xi^* = \infty$ megoldásai lehetnek. Az előbbi megoldások triviálisak, és a tiszta fázisoknak felelnek meg, az utóbbi nemtriviális megoldások szolgáltatják a kritikus pontokat.

Ha ismerjük a K^* kritikus pontot, akkor akörül linearizálhatjuk a transzformációt,

$$\Delta K' = R\Delta K,$$

ahol $\Delta K = K - K^*$, $\Delta K' = K' - K^*$, és R a linearizálásból származó végtelen dimenziós mátrix. Ennek λ_i sajátértékei kulcsfontosságúak a kritikus viselkedés szempontjából.

Tegyük fel, hogy \mathcal{H} -ban a szokásos Ising-modellen túli tagok elhanyagolhatóak, és a külső tér is zérus. Ilyenkor a renormálás során

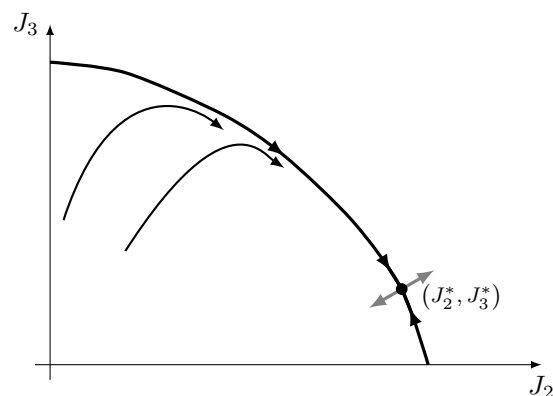
$$\tau' = \lambda_\tau \tau,$$

de ugyanakkor a kritikus exponensekből $\tau' = b^{1/\nu} \tau$. Így végül

$$\nu = \frac{\ln b}{\ln \lambda_\tau}.$$

A kritikus pontban tehát a linearizált csoporttranszformáció sajátértékei megadják a kritikus exponenseket. Ha egynél több csatolást figyelembe veszünk, akkor az általuk meghatározott altéren a kritikus pontok határozzák meg a csoporttranszformáció során

a rendszerek fejlődését, a sajátértékek előjelei pedig a fixpontok vonzó illetve taszító jellegét. Az olyan hiperfelületek, ahol $\xi = \infty$, a *kritikus felületek*. Az ezeken elhelyezkedő fixpontok struktúrája határozza meg az univerzalitási osztályokat: a vonzó fixpontok vonzási tartományai szerint tagolódik szét a kritikus felület. A 4.13. ábra szemlélteti, hogy ha két csatolás esetén egyetlen fixpont van a kritikus felületen, akkor az határozza meg a kritikus viselkedést.



4.13. ábra. A kritikus viselkedést a kritikus felület fixpontstruktúrája határozza meg, így különböző rendszerek is azonos kritikus viselkedést mutathatnak (univerzalitás)

5. fejezet

Nemegyensúlyi statisztikus fizika

Az eddigiekben a termodinamikai egyensúly statisztikus fizikájával foglalkoztunk. Az egyensúly stacionárius állapot: a makroszkopikus mennyiségek időben állandók. Láttuk azonban, hogy az anyag diszkrét szerkezete miatt az egyensúlyi állapotot fluktuációk jellemzik (lásd az 1.7.2. fejezetet), de nem vizsgáltuk ezek időbeli lefutását. Annak ellenére, hogy itt valójában időfüggő egyensúlyi jelenségekről van szó, ezzel a kérdéskörrel már a nemegyensúlyi statisztikus fizika foglalkozik. Ennek oka, hogy az egyensúlyi fluktuációk időbeli viselkedése szoros kapcsolatban van az egyensúlyhoz közeli nemegyensúlyi jelenségekkel.¹

5.1. Időfüggő egyensúlyi fluktuációk

Korrelációs függvény

Tekintsünk egy egyensúlyi sokaságot, amelynek minden elemét magára hagyva időfüggővé tesszük! Vizsgáljunk átlagok körüli spontán fluktuációkat, mint időfüggő folyamatot! Klasszikus mechanikai leírást alkalmazva az $X_i(t)$ ($i = 1, \dots, n$) extenzív dinamikai mennyiségek a $(q, p) = (\{\mathbf{q}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})$ fázispont függvényei. Ezek egyensúlyi fluktuációi az

$$x_i(t) \equiv X_i(t) - \overline{X}_i$$

mennyiségek nulla várható értékkel, ahol \overline{X} az X mennyiség átlagát jelöli. Ergodikus rendszerben elegendő egyetlen ilyen rendszert tekinteni; ilyenkor \overline{X} az időátlag. Az 1.7.2. fejezetben láttuk, hogy az x_i -k együttes eloszlása normális:

$$p(\{x_i\}) = c e^{-\frac{1}{2} x g x},$$

¹Az egyensúlytól távoli rendszerek statisztikus fizikája olyan kérdésekkel foglalkozik, mint pl. az élet keletkezéséhez szükséges struktúrák kialakulása. Ennek az aktívan kutatott területnek a tárgyalása, ahol még a fő rendező elvek sem világosak, meghaladja a jelen jegyzet kereteit.

ahol c a normálási állandó és

$$g_{ij} = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x=0}.$$

A centrált változók segítségével definiálható az időfüggő egyensúlyi *korrelációs függvény*:

$$C_{x_i, x_j}(t, t') = \langle x_i(t) x_j(t') \rangle.$$

Ez a sokaságátlag segítségével egyszerűen értelmezhető: a sokaság minden elemében tekintjük az x_i mennyiséget a t és az x_j -t a t' pillanatban, és ezek szorzatának átlagát tekintjük. Mivel a stacionaritás miatt $C_{x_i, x_j}(t, t')$ invariáns az időeltolásra, csak a $t' - t$ időkülönbségtől függ, vagyis $C_{x_i, x_j}(t, t') = C_{x_i, x_j}(0, t' - t)$. Így az időátlag

$$C_{x_i, x_j}(0, t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau x_i(t') x_j(t' + t) dt',$$

a sokaságátlag pedig

$$C_{x_i, x_j}(t) \equiv C_{x_i, x_j}(0, t) = \langle x_i(0) x_j(t) \rangle = \iint p(x_i) P(x_i | x'_j, t) x_i x'_j dx'_j dx_i,$$

ahol $p(x_i)$ az x_i fluktuáció fent említett egyensúlyi eloszlása, $P(x_i | x'_j, t)$ annak a valószínűsége, hogy az X_j mennyiség fluktuációja a t pillanatban x'_j lesz, ha 0-ban az X_i -é x_i volt. A $p(x_i) P(x_i | x'_j, t)$ valószínűséget fel lehet írni a mikroállapotok $\rho(q, p)$ egyensúlyi eloszlása és a trajektóriákra vonatkozó feltételes valószínűségek segítségével:

$$p(x_i) P(x_i | x'_j, t) = \sum'_{\substack{(q, p) \\ (q', p')}} \rho(q, p) \mathcal{P}(q, p, 0 | q', p', t),$$

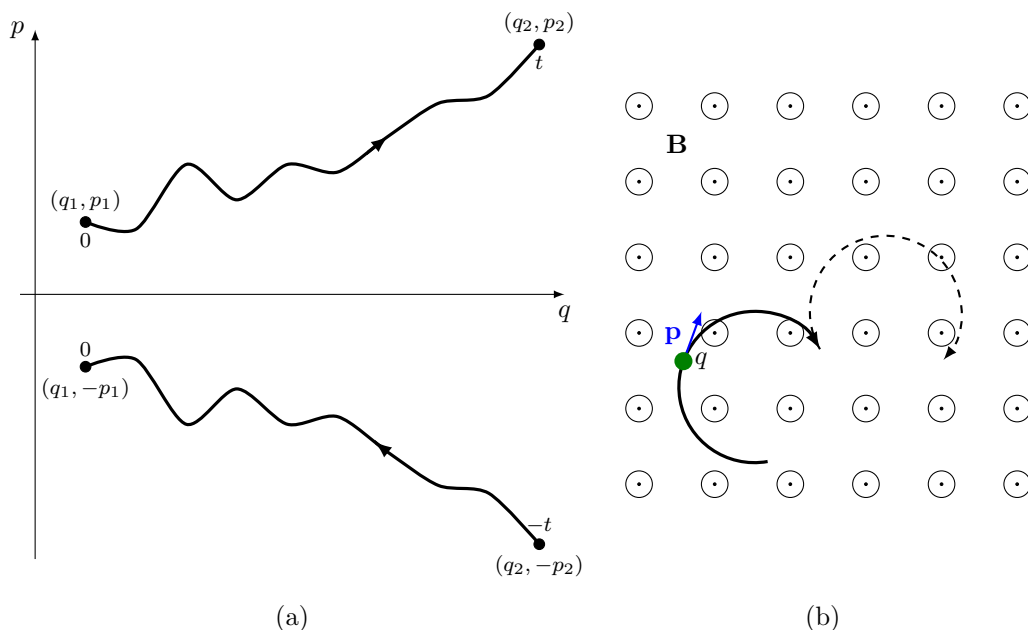
ahol $\mathcal{P}(q, p, 0 | q', p', t)$ annak a valószínűsége, hogy a rendszer t -ben a (q', p') mikroállapotban van, ha 0-ban a (q, p) -ben volt és a \sum' jel arra utal, hogy csak azokat az állapotokat kell figyelembe venni, amelyek $t = 0$ -ban x_i -t, t -ben pedig x'_j -t szolgáltatnak.

A centrált változók együttes eloszlásából adódik az azonos idejű korrelációs függvény

$$C_{x_i, x_j}(0) = \left(\underline{g}^{-1} \right)_{ij}$$

tulajdonsága, ami korábban már szerepelt (lásd 1.7.2.-t). Továbbá a bármilyen stacionárius folyamatra érvényes, fentebb már kihasznált időeltolási invariancia, valamint a klasszikus mennyiségek felcserélhetősége miatt

$$C_{x_i, x_j}(t) = \langle x_i(0) x_j(t) \rangle = \langle x_i(-t) x_j(0) \rangle = \langle x_j(0) x_i(t) \rangle = C_{x_j, x_i}(-t). \quad (5.1)$$



5.1. ábra. (a) Időtükroztott trajektóriák (b) A rendszer paramétereit is transzformálni kell, ellenkező esetben a $(q, p) \mapsto (q, -p)$, $t \mapsto -t$ transzformáció nem felelne meg az időtükrözésnek, így a tükrözés után a szaggatott pályát követné a részecske

Termikus egyensúlyi állapotban a rendszer részletes egyensúlyban van, ami a korrelációs függvények további szimmetriatulajdonságát eredményezi. A részletes egyensúly oka a mikroszkopikus reverzibilitás, vagyis a mikroszkopikus egyenletek időtükrözéssel szembeni invarianciája.

Tekintsük az 5.1(a). ábrán látható direkt és időtükrözött trajektóriákat! Az időtükrözési szimmetria azt jelenti, hogy az (a) ábrán látható trajektória, amely a (q_1, p_1) pontból a (q_2, p_2) pontba visz t idő alatt, pontos tükrképe a $(q_2, -p_2)$ pontból a $(q_1, -p_1)$ pontba vivőnek. Látjuk tehát, hogy az „invarianciát” úgy kell érteni, hogy bizonyos mennyiségeket (pl. a helykoordinátákat) változatlanul hagyunk és bizonyosak (pl. az impulzusok) előjelét megváltoztatjuk. Definiálunk egy ε mennyiséget, amelynek értéke $\varepsilon_i = 1$, ha a dinamikai mennyiség nem vált előjelet időtükrözésnél, és $\varepsilon_i = -1$, ha előjelet vált.

Az időtükrözött trajektóriákat mikroszkopikusan semmi sem tünteti ki a direkt trajektóriákkal szemben, ezért termodinamikai egyensúlyban a két trajektória statisztikai súlya megegyezik, így

$$\mathcal{P}(q_1, p_1, 0 | q_2, p_2, t) = \mathcal{P}(q_2, -p_2, -t | q_1, -p_1, 0) = \mathcal{P}(q_2, -p_2, 0 | q_1, -p_1, t)$$

(felhasználtuk a stacionaritásból következő időeltolási invarianciát is). Innen

$$\begin{aligned} p(x_i)P(x_i|x'_j, t) &= \sum'_{\substack{(q,p) \\ (q',p')}} \rho(q, p) \mathcal{P}(q, p, 0|q', p', t) \\ &= \sum'_{\substack{(q,p) \\ (q',p')}} \rho(q', -p') \mathcal{P}(q', -p', 0|q, -p, t) = p(x'_i)P(x'_i|x_j, t), \end{aligned}$$

amennyiben x_i és x_j egyformán transzformálódnak az időtükrözésnél. Figyelembe véve a lehetséges különböző transzformációkat adódik a

$$p(x_i)P(x_i|x'_j, t) = p(x'_i)P(x'_i|x_j, t)\varepsilon_i \varepsilon_j$$

összefüggés, amiből leolvasható

$$C_{x_i, x_j}(t) = C_{x_j, x_i}(t) \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (5.2)$$

Az (5.1) egyenlettel együtt tehát a korrelációs függvény vagy páros, vagy páratlan, attól függően, hogy az általa jellemzett két mennyiség azonos vagy ellentétes módon transzformálódik időtükrözés során.

Általánosan, ha valamilyen külső A paraméter is jellemzi a rendszert, akkor időtükrözésnél ezt is transzformálnunk kell a trajektóriák megfordításához. Gondoljunk például külső homogén \mathbf{B} térbe helyezett töltött részecskékre: a Lorentz-erő miatt a sebesség mellett \mathbf{B} irányát is meg kell fordítanunk, hogy a részecskék visszakövessék pályájukat (5.1(b). ábra). Általánosan tehát, ha A időtükrözöttje $A \varepsilon_A$, akkor

$$C_{x_i, x_j}(t; A) = C_{x_j, x_i}(t; A \varepsilon_A) \varepsilon_i \varepsilon_j.$$

Kvantummechanikai mennyiségek leírására célszerű bevezetni a szimmetrizált korrelációs függvényt,

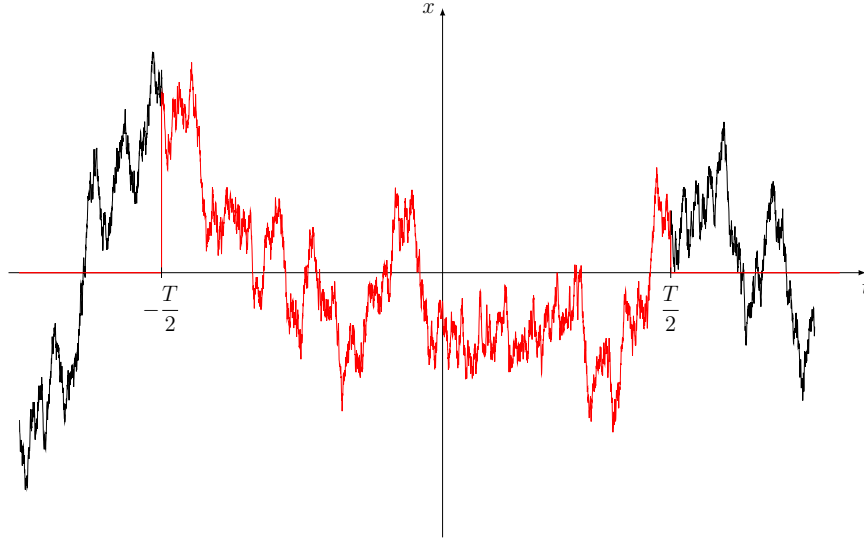
$$C_{x_i, x_j}(t) = \frac{1}{2} [\langle x_i(t) x_j(0) \rangle + \langle x_j(0) x_i(t) \rangle].$$

Az így definiált függvényben a változók már felcserélhetők, és megmutatható, hogy erre a klasszikus esetben levezetett szimmetriatulajdonságok érvényesek lesznek.

Wiener–Hincsin-tétel

Tekintsünk egy $\mathbf{x}(t) \equiv \{x_i(t)\}_{i=1}^n$ stacionárius, fluktuáló folyamatot, és definiáljuk az 5.2. ábrán szemléltetett módon az

$$\mathbf{x}(t; T) = \begin{cases} \mathbf{x}(t) & \text{ha } |t| < \frac{T}{2} \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases}$$



5.2. ábra. Egy stacionárius $\mathbf{x}(t)$ folyamat és annak $\mathbf{x}(t; T)$ megszorítottja

megszorítottját! Ennek segítségével definiálhatjuk $\mathbf{x}(t)$ Fourier-transzformáltját a T hosszú időablakra nézve,

$$\mathbf{x}_\omega(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{x}(t; T) e^{i\omega t} dt = \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \mathbf{x}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (5.3)$$

Mivel az \mathbf{x} folyamat minden komponense valós, ezért $\mathbf{x}_\omega^*(T) = \mathbf{x}_{-\omega}(T)$. A folyamat *spektrális sűrűségét*

$$S_{\mathbf{x} \circ \mathbf{x}}(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \mathbf{x}_\omega^*(T) \circ \mathbf{x}_\omega(T)$$

definiálja, ahol \circ diadikus szorzást jelöl. A folyamat valamely két komponensére nézve

$$S_{x_i, x_j}(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} (\mathbf{x}_\omega^*)_i(T) \cdot (\mathbf{x}_\omega)_j(T).$$

Beírva \mathbf{x}_ω definiáló integrálját,

$$S_{x_i, x_j}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t_2 - t_1)} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} x_i(t_1; T) x_j(t_2; T) dt_1 dt_2,$$

amiből változócserevel

$$S_{x_i, x_j}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t'} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} x_i(t; T) x_j(t + t'; T) dt dt'$$

adódik. A belső integrál a határértékkel ergodikus egyensúlyi rendszerben a $C_{x_i, x_j}(t')$ korrelációs függvénnyel adható meg:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} x_i(t; T) x_j(t + t'; T) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} x_i(t) x_j(t + t') dt.$$

A kapott eredmény a *Wiener-Hincsin-tétel*:

$$S_{x_i, x_j}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t'} C_{x_i, x_j}(t') dt', \quad (5.4)$$

vagyis egy stacionárius, ergodikus (nem feltétlenül termodinamikai egyensúlyi) sztochasztikus folyamat spektrális sűrűségfüggvénye a korrelációs függvény Fourier-transzformáltjával egyenlő. Míg az előbbi mennyiség a zajspektrumon keresztül mérhető, az utóbbi dinamikai szórás kísérletekkel vizsgálható.

5.2. Lineáris transzport és keresztteffektusok

Nemegyensúlyi sokaság

Az x_i centrált fluktuáló mennyiségek időátlagja egyensúlyban zérus. Ha spontán egyensúlyi fluktuáció miatt $x_i(t)$ pillanatnyi értéke nem zérus, akkor várható, hogy később értéke visszatér a nulla közelébe. Preparálhatunk is olyan állapotot, ahol $x_i \neq 0$, pl. egy új egyensúlyi állapottal, amit külső tér segítségével érünk el. Ha kikapcsoljuk a külső teret, a rendszer relaxálni fog az eredeti egyensúlyhoz, eközben x_i várható értéke is lecseng. Ez a relaxáció nemegyensúlyi folyamat.

Célszerű a fenti folyamat leírásához definiálni a *nemegyensúlyi sokaságot*. Preparáljuk a rendszert valamilyen az eredeti egyensúlyi értéktől eltérő $\mathbf{x}(0)$ kezdőfeltétellel egy új egyensúlyi állapottal, és az ennek megfelelő egyensúlyi sokaságból indulunk a kezdeti időpontban. Ebből a kezdeti feltételből minden sokaságelemet hagyunk fejlődni saját dinamikájának megfelelően, t időpontban a nemegyensúlyi sokaságot ezek t -ben vett összessége adja. Az időfüggő átlagokat egy ilyen sokaságra vett átlagként értelmezzük, és jelölésük a továbbiakban

$$\langle \cdot \rangle_{\mathbf{x}(0)}.$$

Ha a külső teret a $t = 0$ pillanatban kikapcsoljuk, a magára hagyott rendszer az eredeti egyensúlyhoz fog tartani. Ha a preparáció csak kis változást idézett elő, akkor várható, hogy a mennyiségek változásának sebessége arányos lesz az eredeti egyensúlyi értéktől való eltéréssel,

$$\langle \dot{x}_i(t) \rangle_{\mathbf{x}(0)} = - \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} \langle x_k(t) \rangle_{\mathbf{x}(0)}. \quad (5.5)$$

Definiálva az x_i mennyiségekhez *konjugált erő*t:

$$y_i \equiv - \frac{\partial S}{\partial x_i},$$

és felhasználva az entrópia egyensúly közelében érvényes, közelítő

$$S = S(x=0) - \frac{1}{2} k_B \sum_{i,j} x_i g_{ij} x_j$$

alakját az egyensúly körül (vö. (1.48)–(1.49)), megkapjuk a kapcsolatot mennyiség és a hozzá konjugált erő között:

$$y_i = \sum_j k_B g_{ij} x_j, \quad (5.6)$$

$$x_i = \sum_j \frac{1}{k_B} \left(\underline{\underline{g}}^{-1} \right)_{ij} y_j. \quad (5.7)$$

Az (5.5) *transzportegyenletet* megfogalmazhatjuk az erők függvényében is, bevezetve az L_{ij} *transzportegyütthatókat*:

$$\langle \dot{x}_i(t) \rangle_{\mathbf{x}(0)} = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \langle y_k(t) \rangle_{\mathbf{x}(0)}.$$

A transzportegyütthatók kapcsolata

$$\underline{\underline{\lambda}} = k_B \underline{\underline{L}} \underline{\underline{g}}. \quad (5.8)$$

A folyamattal járó \dot{S} *entrópiatermelés*²

$$\dot{S} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial x_i} \dot{x}_i = - \sum_i y_i \dot{x}_i.$$

²A továbbiakban \dot{S} -tal jelöljük az entrópiatermelést (megkülönböztetve pl. az entrópia áramlással bekövetkező változásától).

Ez lehetővé teszi a konjugált erők alternatív számolási módját, ami esetenként kézenfekvőbb:

$$y_i = -\frac{\partial \dot{S}}{\partial \dot{x}_i}.$$

Ez az összefüggés áramsűrűségekre is érvényes, de ebben az esetben az entrópiaprodukció \dot{s} sűrűségét kell venni.

Tekintsük például az Ohm-törvényt ebben a formalizmusban! Egy vezetőben \mathbf{E} elektromos térerősség hatására

$$\dot{\mathbf{x}}_e = \mathbf{j}_e$$

elektromos áramsűrűség folyik. A disszipálódó teljesítmény térfogati sűrűsége a $\mathbf{j}_e \mathbf{E}$ Joule-hő, amiből az entrópiaprodukció sűrűsége

$$\dot{s} = \frac{\mathbf{j}_e \mathbf{E}}{T},$$

a töltéssűrűséghez konjugált erő pedig leolvasható,

$$\mathbf{y}_e = -\frac{1}{T} \mathbf{E}.$$

A transzportegyenlet kétféle alakját összevetve

$$\mathbf{j}_e = \sigma \mathbf{E} = L_{ee} \frac{1}{T} \mathbf{E},$$

amiből a vezetőképesség és az újonnan bevezetett transzportegyüttható kapcsolata

$$\sigma = \frac{1}{T} L_{ee}. \quad (5.9)$$

A hővezetés esetére is elvégezhető hasonló levezetés. Ebben az esetben

$$\dot{\mathbf{x}}_q = \mathbf{j}_q$$

a hőáramsűrűség, amire a hő q sűrűségével együtt érvényes a

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q$$

kontinuitási egyenlet. Az entrópiasűrűség változása pedig egyrészt

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial q}{\partial t},$$

másrészt mérlegegyenlete

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j}_s + \dot{s},$$

amiből

$$-\nabla \mathbf{j}_s + \dot{s} = -\frac{1}{T} \nabla \mathbf{j}_q = -\nabla \frac{\mathbf{j}_q}{T} + \mathbf{j}_q \nabla \frac{1}{T}.$$

Innen leolvasható, hogy az entrópia-áramsűrűség

$$\mathbf{j}_s = \frac{\mathbf{j}_q}{T},$$

az entrópiaprodukción sűrűsége pedig

$$\dot{s} = \mathbf{j}_q \nabla \frac{1}{T}.$$

A hőmennyiség sűrűségéhez konjugált erő az entrópiaprodukción kifejezéséből

$$\mathbf{y}_q = -\nabla \frac{1}{T} = \frac{1}{T^2} \nabla T.$$

A történetileg a Fick-törvényben definiált λ hődiffúziós együttható kapcsolata az L_{qq} transzportegyütthatóval tehát

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q &= -\lambda \nabla T = -L_{qq} \frac{1}{T^2} \nabla T, \\ \lambda &= \frac{1}{T^2} L_{qq}. \end{aligned}$$

A transzportegyenletek vizsgálatát ebben a formalizmusban igazán indokoltá a *kereszteffektusok* teszik. Az előző példákban vagy csak elektromos áram, vagy csak hőáram jött létre az elektromos térerősség illetve a hőmérsékleti gradiens hatására. Ezen hatásokat együtt figyelembe véve kereszteffektusokat is vizsgálhatunk (a *Seebeck-effektus* során hőmérsékleti gradiens hatására elektromos térerősség jelenik meg, míg a *Peltier-effektus* az elektromos áram hatására létrejövő hőáramot jelenti). A 2×2 transzportegyüttható meghatározásához össze kell vetnünk az általános

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= L_{ee} \frac{\mathbf{E}}{T} - L_{eq} \frac{\nabla T}{T^2}, \\ \mathbf{j}_q &= L_{qe} \frac{\mathbf{E}}{T} - L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} \end{aligned}$$

egyenleteket a történetileg bevezetett

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \frac{\mathbf{j}_e}{\sigma} + \eta \nabla T \\ \mathbf{j}_q &= -\lambda \nabla T + \Pi \mathbf{j}_e\end{aligned}$$

egyenletekkel, ahol η a Seebeck-, Π a Peltier-együttható. A $\mathbf{j}_e = 0$ illetve a $\nabla T = 0$ megkötéssel az

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{L_{eq}}{L_{ee}T}, \\ \Pi &= \frac{L_{qe}}{L_{ee}}\end{aligned}$$

összefüggések adódnak a hagyományos és az új együtthatók között. A Seebeck- és a Peltier-együttható között régóta ismert a

$$\Pi = \eta T$$

Thomson-összefüggés. Ez az empirikus eredmény pontosan akkor igaz, ha az új transzportegyütthatóinkra

$$L_{eq} = L_{qe},$$

vagyis a transzportegyütthatók mátrixa szimmetrikus! Ez a megfigyelés mélyebb okokra vezethető vissza.

A transzportegyütthatók mátrixának szimmetriája

Az *Onsager-féle regressziós hipotézis* szerint a kis amplitúdójú nemegyensúlyi zavarok és a spontán egyensúlyi fluktuációk ugyanazt a törvényszerűséget követve csengenek le; az egyensúlyból kitérített rendszer ugyanúgy relaxál a kitérítés okától függetlenül.³ Matematikailag ez azt a feltevést jelenti, hogy a kis perturbációkra felírt

$$\langle \dot{x}_i(t) \rangle_{x(0)} = - \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} \langle x_k(t) \rangle_{x(0)}$$

nemegyensúlyi sokaságátlaggal azonos formát ölt a korrelációs függvény időderiváltja mint egyensúlyi sokaságátlag,

$$\langle \dot{x}_i(t) x_j(0) \rangle = - \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} \langle x_k(t) x_j(0) \rangle,$$

³Az ehhez hasonló kijelentések csak valamilyen τ_{tr} tranzienst időnél nagyobb időskálán érvényesek, ahol a rendszer relaxációja valamilyen értelemben már állandósult.

és ugyanazok a transzportegyütthatók határozzák meg a kétféle lecsengést. Az (5.7) és az (5.8) összefüggések felhasználásával megjelennek az L_{ij} transzportegyütthatók,

$$\frac{d}{dt} \langle x_i(t) x_j(0) \rangle = \dot{C}_{x_i x_j}(t) = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \langle y_k(t) x_j(0) \rangle .$$

Most a korrelációs függvény időtükrözésre szimmetrikus rendszerekben érvényes (5.2) tulajdonságát felhasználva

$$\begin{aligned} \dot{C}_{x_i x_j}(t) &= \dot{C}_{x_j x_i}(t) \varepsilon_i \varepsilon_j \\ - \sum_{k=1}^n L_{ik} \langle y_k(t) x_j(0) \rangle &= - \sum_{k=1}^n L_{jk} \langle y_k(t) x_i(0) \rangle \varepsilon_i \varepsilon_j \end{aligned}$$

adódik. Végül felismerve, hogy

$$\langle y_k x_j \rangle = \sum_{l=1}^n k_B g_{kl} \underbrace{\langle x_l x_j \rangle}_{(\underline{g}^{-1})_{lj}} = k_B (\underline{g} \underline{g}^{-1})_{kj} = k_B \delta_{kj},$$

$t = 0$ választással

$$L_{ij} = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}.$$

Általánosan, paraméterfüggést is figyelembe véve

$$L_{ij}(A) = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}(A \varepsilon_A), \quad (5.10)$$

amiből már következik a Thomson-összefüggés. Az (5.10) eredmény az *Onsager-féle reciprocitási törvény*, ami tehát a regressziós hipotézisen és a mikroszkopikus reverzibilitáson alapul.

Például az (5.9) összefüggéssel összhangban, ha a vezetőképesség tenzoriális, akkor

$$L_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} T,$$

ahol $L_{\alpha\beta}$ az elektromos térerősség β komponensét és az áramsűrűség α komponensét csatolja. A reciprocitási törvény értelmében tehát a vezetőképesség-tenzor szimmetrikus, ha nincsenek időtükrözést sértő paraméterek a rendszerben. Külső \mathbf{B} mágneses tér jelenléte esetén viszont

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(\mathbf{B}) &= \sigma_{yx}(-\mathbf{B}), \\ \sigma_{xx}(\mathbf{B}) &= \sigma_{xx}(-\mathbf{B}) \end{aligned}$$

alakú összefüggéseket írhatunk fel a vezetőképesség elemei között.

5.3. Lineáris válaszmélet

5.3.1. Kubo-formula

Az 1.7.3. fejezetben röviden tárgyaltuk klasszikusan kezelhető rendszerek egyensúlyi válaszát kis perturbációkra. A továbbiakban a kvantummechanikai *lineáris válaszméletet* tárgyaljuk az időfüggő perturbációk esetében. A sztatikus válasz ennek határesetére lesz.

Feltesszük, hogy a vizsgált rendszert leíró

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'(t)$$

Hamilton-operátor az időfüggetlen $\hat{\mathcal{H}}_0$ tag mellett egy

$$\hat{\mathcal{H}}'(t) = -\hat{A}\mathcal{F}(t)$$

időfüggő zavart is tartalmaz, ahol $\mathcal{F}(t)$ klasszikus külső tér, ami az \hat{A} operátorhoz csatolódik (gondolhatunk például az $\hat{\mathbf{M}}$ mágnesezettséghez csatolódó \mathbf{H} külső mágneses térre, vagy a $\hat{\mathbf{P}}$ elektromos polarizációhoz csatolódó \mathbf{E} elektromos térre). A kérdés, hogy ilyenkor hogyan alakul egy \hat{B} operátor nemegyensúlyi várható értéke.

Kis amplitúdójú külső \mathcal{F} terek esetében vezető rendben $\langle \hat{B} \rangle$ egyensúlytól való eltérése is lineáris \mathcal{F} -ben, a lineáris válaszmélet szellemében csak ezzel a járulékkal foglalkozunk. A kapcsolatnak *kauzálisnak* is kell lennie, vagyis csak a múlt hathat a jelenre, a jövő nem. Két függvény között a legáltalánosabb lineáris kapcsolatot egy integráltranszformáció biztosítja, ami kauzalitást feltételezve a

$$\langle \Delta \hat{B} \rangle \equiv \langle \hat{B}(t) \rangle - \langle \hat{B} \rangle_0 = \int_{-\infty}^t \varphi_{BA}(t-t') \mathcal{F}(t') dt' = \int_0^{\infty} \varphi_{BA}(t') \mathcal{F}(t-t') dt' \quad (5.11)$$

természetes definícióját adja a φ_{BA} *válaszfüggvénynek* (itt $\langle \cdot \rangle_0$ a $\hat{\mathcal{H}}_0$ perturbálatlan operátornak megfelelő egyensúlyi várható értéket jelöli). A definícióból következik a válaszfüggvény értelmezése: $\varphi_{BA}(t')$ azt mondja meg, hogy a t' -vel korábbi események milyen súllyal hatnak a jelenre.

A válaszfüggvény meghatározásához tekintsük a

$$\langle \hat{B}(t) \rangle = \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \hat{B} \right)$$

nemegyensúlyi várható értéket, ahol $\hat{\rho}(t)$ a perturbált rendszer sűrűségoperátora! Leválasztva a $\hat{\rho}_0$ egyensúlyi sűrűségoperátort (ami például kanonikus rendszerben $\hat{\rho}_0 = e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} / Z$),

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \Delta \hat{\rho}$$

definiálja a $\Delta\hat{\rho}$ operátort, ami a perturbációt hordozza. Mivel az egyensúlyi sűrűségoperátor időfüggetlen, ezért az (1.17) Neumann-egyenletből

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{d\Delta\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{\rho}_0] - \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}', \hat{\rho}_0] - \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_0, \Delta\hat{\rho}] - \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}', \Delta\hat{\rho}].$$

A jobboldal első tagja az egyensúlyi sűrűségoperátor definíciója miatt egzaktul nulla, az utolsó tag pedig \mathcal{F} -ben legalább másodrendű, így elhanyagoljuk. A perturbáló operátor alakját beírva a

$$\frac{d\Delta\hat{\rho}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{\rho}_0] \mathcal{F} - \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_0, \Delta\hat{\rho}]$$

operátor-differenciálegyenletre jutunk, amelynek kezdeti feltétele

$$\Delta\hat{\rho}(-\infty) = 0$$

(vagyis a rendszer $t \rightarrow -\infty$ -ben egyensúlyban volt, és csak ezután kapcsoltuk be a perturbációt). Behelyettesítéssel meggyőződhetünk róla, hogy ennek megoldása

$$\Delta\hat{\rho} = \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} [\hat{A}, \hat{\rho}_0] e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} \mathcal{F}(t') dt'.$$

A várható érték linearitása miatt

$$\langle \hat{B}(t) \rangle = \text{Tr} \left(\hat{B} (\hat{\rho}_0 + \Delta\hat{\rho}) \right) = \langle \hat{B} \rangle_0 + \text{Tr} \left(\hat{B} \Delta\hat{\rho} \right),$$

amiből a lineáris válasz

$$\langle \Delta\hat{B} \rangle = \text{Tr} \left(\hat{B} \Delta\hat{\rho} \right) = \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \hat{B} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} [\hat{A}, \hat{\rho}_0] e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} \right\} \mathcal{F}(t') dt',$$

a válaszfüggvény pedig leolvassa

$$\varphi_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \hat{B} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0 t} [\hat{A}, \hat{\rho}_0] e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0 t} \right\} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0 t} \hat{B} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0 t}}_{\hat{B}(t)} [\hat{A}, \hat{\rho}_0] \right\}.$$

Itt $\hat{B}(t)$ időfüggése a kölcsönhatási (vagy Dirac-) képnek felel meg, amikor az operátorok időfejlődését a Hamilton-operátor egy része szolgáltatja, ami jelen esetben a perturbálatlan (egyensúlyi) rendszer Hamilton-operátora. A továbbiakban kihasználva a kommutátor definícióját és a nyom invarianciáját ciklikus permutációkra nézve, a válaszfüggvényt egyensúlyi várható érték alakjában írhatjuk fel, hiszen

$$\text{Tr} \left\{ \hat{B}(t) [\hat{A}, \hat{\rho}_0] \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{B}(t) \hat{A} \hat{\rho}_0 - \hat{B}(t) \hat{\rho}_0 \hat{A} \right\} = \text{Tr} \left\{ [\hat{B}(t), \hat{A}] \hat{\rho}_0 \right\}.$$

Megkaptuk tehát a *Kubo-formulát* a válaszfüggvény számítására,

$$\varphi_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{B}(t), \hat{A}(0) \right] \right\rangle_0. \quad (5.12)$$

A perturbációhoz csatolódó mennyiséggel vett kommutátor határozza meg a kapcsolatot a perturbáció és a mért mennyiség között. A kis perturbációra adott lineáris válasz lefolyását egy egyensúlyi várható érték határozza meg, tehát a nemegyensúlyi lineáris válasz vizsgálatával a perturbálatlan rendszerről szerezhetünk információt.

Az (5.12) formula tetszőleges t esetén értelmes. Végig szem előtt kell azonban tartanunk, hogy a választ meghatározó (5.11) összefüggésben csak a kauzalitás alapelvét tiszteletben tartó argumentumokat veszünk figyelembe. Be szokás vezetni a

$$\chi_{BA}(t) = \varphi_{BA}(t) \Theta(t) = \begin{cases} \varphi_{BA}(t) & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

válaszfüggvényt a $\Theta(t)$ Heaviside- vagy egységugrás-függvénnyel, amibe már bele van definiálva a kauzalitás. Ennek segítségével az elméletben előforduló integrálok már az összes időpillanaton végigfuthatnak, mert az integrandusban a válaszfüggvény biztosítja a kauzalitást. Természetesen a χ_{BA} -ra felírt Kubo-formula egy Heaviside-függvény faktortól eltekintve megegyezik (5.12)-vel.

5.3.2. Fluktuáció-disszipáció tétel

Frekvenciafüggő válasz, kauzalitás, Kramers–Kronig-összefüggések

A lineáris rendszerben természetesnek tűnik a Fourier-komponensenkénti vizsgálat. Vegyük azonban észre, hogy egy ω frekvenciájú $e^{-i\omega t}$ Fourier-komponens mint zavaró jel sérti a kauzalitás elvét, mert ellentmond a végtelen távoli múltban feltételezett egyensúlyi állapotnak. Ezért az *adiabatikus bekapcsolás* módszerét alkalmazzuk:

$$\mathcal{F}(t|\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \mathcal{F}_\omega e^{-i\omega t + \varepsilon t} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \mathcal{F}_\omega e^{-i(\omega + i\varepsilon)t}. \quad (5.13)$$

Matematikailag arról van szó, hogy a Fourier-transzformációt nem valós frekvenciákon, hanem a felső komplex félsíkon végezzük el, majd ezután lefolytatjuk az eredményt a valós tengelyre. Az ilyen zavarra adott válasz

$$\begin{aligned} \Delta B(t|\omega) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty \varphi_{BA}(t') \mathcal{F}_\omega e^{-i\omega(t-t') + \varepsilon(t-t')} dt' \\ &= \mathcal{F}(t|\omega) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^\infty \chi_{BA}(t') e^{i\omega t' - \varepsilon t'} dt' = \mathcal{F}(t|\omega) \chi_{BA}(\omega), \end{aligned}$$

ahonnan leolvasható a *komplex admittancia* (vagy más néven *dinamikus szuszeptibilitás*):

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{i\omega t - \varepsilon t} dt = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \varphi_{BA}(t) e^{i\omega t - \varepsilon t} dt.$$

A fenti matematikai megfontolást másképpen úgy is össze lehet foglalni, hogy a bekapcsolási jelenségek megfelelő formalizmusa a Laplace-transzformáció (aminek itt komplex változós alakját használjuk).

Tekintsük most a

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0}}{Z}, \quad Z = \text{Tr } e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0}$$

kanonikus eloszlást, és a perturbálatlan Hamilton-operátor

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

sajátrendszerét! Bevezetve az

$$A_{mn} = \langle m | \hat{A} | n \rangle$$

mátrixelemeket, felírhatjuk a Kubo-formulában szereplő egyensúlyi várható értékeket spektrális felbontásban:

$$\langle \hat{B}(t) \hat{A}(0) \rangle_0 = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{B}(t) \hat{A}(0) \right\} = \sum_n \left\langle n \left| \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0}}{Z} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t} \hat{B} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_0 t} \hat{A} \right| n \right\rangle,$$

ahova még egy identitás operátort betűzve

$$\langle \hat{B}(t) \hat{A}(0) \rangle_0 = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} B_{nm} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} A_{mn} = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} B_{nm} A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t}. \quad (5.14)$$

Hasonlóan, egy indexcsere után

$$\langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_0 = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t}. \quad (5.15)$$

Az (5.12) Kubo-formulának megfelelően tehát

$$\varphi_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t}, \quad (5.16)$$

amiből a komplex admittancia

$$\begin{aligned}\chi_{BA}(\omega) &= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{i(\omega t + i\varepsilon)t} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} dt \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{i}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon}.\end{aligned}$$

A jobb oldalon álló határérték disztribúció értelemben jól definiált. Valós x -re ugyanis

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\varepsilon} = \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x),$$

ahol a valós rész a $\mathcal{P}(1/x)$ *főérték disztribúció*, a képzetes részben pedig $\delta(x)$ a Dirac-delta. Az admittancia így felírható

$$\chi_{BA}(\omega) = \chi'_{BA}(\omega) + i\chi''_{BA}(\omega) \quad (5.17)$$

alakban, ahol a szétválasztás a kétféle disztribúció szerint történik:

$$\begin{aligned}\chi'_{BA}(\omega) &\equiv -\frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}}\right), \\ \chi''_{BA}(\omega) &\equiv \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right).\end{aligned}$$

A χ''_{BA} által leírt válaszban csak olyan ω körfrekvenciájú járulékok léphetnek fel, amelyekre $\hbar\omega = E_m - E_n$ valamilyen két sajátenergiával. Ez fizikailag a rendszer valódi átmeneteit írja le, ami *disszipatív válasznak* felel meg a rendszer gerjesztése miatt. Ezzel szemben χ'_{BA} -ben a főértékképzés épp azokhoz a frekvenciákhoz rendel zérus súlyt, amelyek a rendszer átmeneteinek felelnek meg. Így ehhez a taghoz valódi átmenetek, amelyek a disszipációhoz kellenek, nem adnak járulékot. Emiatt ez a tag a *rugalmas választ* írja le.

Fontos megjegyezni, hogy a szétválasztás nem valós és képzetes rész szerint történik, ellentétben az (5.17) összefüggés által sugalltakkal. A szuszceptibilitásokban szereplő mátrixelemek ugyanis általában komplex mennyiségek, így χ'_{BA} és χ''_{BA} is komplexek lehetnek. Ha viszont a perturbációhoz csatolódó mennyiség választ vizsgáljuk, χ_{AA} -ban az \hat{A} operátor mátrixelemei $A_{nm}A_{mn} = |A_{nm}|^2$ szerint jelennek meg, így speciálisan ilyenkor $\chi'_{AA} = \text{Re } \chi_{AA}$ és $\chi''_{AA} = \text{Im } \chi_{AA}$.

A disszipatív és a rugalmas választ leíró admittanciakomponensek nem függetlenek

egymástól, a kettőt a *Kramers–Kronig-összefüggések* kötik össze:

$$\chi'_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (5.18)$$

$$\chi''_{BA}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (5.19)$$

Az összefüggések eredete az, hogy $\chi_{BA}(\omega)$ komplex analitikus függvény a felső félsíkon, ami a válasz kauzális viselkedésének tudható be. A formalizmusunkban ez az (5.13) adiabatikus bekapcsolásig vezethető vissza, tehát matematikailag a Laplace-transzformáció következménye, aminek következtében a χ'_{BA} a χ''_{BA} úgynevezett *Hilbert-transzformáltjaként* állítható elő, míg χ''_{BA} a χ'_{BA} inverz Hilbert-transzformáltja.

A Kramers–Kronig-relációk segítségével elegendő csak a disszipatív vagy csak a rugalmas választ ismerni, és ebből meghatározható a másik (amennyiben az összes frekvencián ismerjük a megfelelő választ). Így ez az összefüggés köti össze pl. a frekvenciafüggő vezetőképeséget (disszipatív válasz) a frekvenciafüggő dielektromos együtthatóval (rugalmas válasz).

Fluktuáció-disszipáció tétel

Az Onsager-féle regressziós hipotézis alapvető kapcsolatot feltételez az egyensúlyi fluktuációk és a kis külső zavarok hatása között. Az utóbbiak hatását a lineáris válaszfüggvény, illetve a komplex admittancia írja le, míg a fluktuációkat az egyensúlyi, időfüggő korrelációs függvényekkel, illetve a spektrális sűrűséggel lehet jellemezni. Érdekes tehát megvizsgálni, hogy mi a kapcsolat ezen mennyiségek között. Tekintsük a

$$C_{BA}(t) = \frac{1}{2} \langle \hat{B}(t) \hat{A}(0) + \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_0$$

szimmetrizált korrelációs függényt és a spektrális sűrűséget, ami a Wiener–Hincsin-tétel szerint az előbbi Fourier-transzformáltja:

$$S_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{BA}(t) e^{i\omega t} dt.$$

A korrelációs függvényben szereplő mennyiségek spektrális felbontását már külön-külön meghatároztuk ((5.14)–(5.15)), így könnyen adódik

$$S_{BA}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} 2\pi \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right) \quad (5.20)$$

$$= \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} B_{nm} A_{mn} \pi \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right), \quad (5.21)$$

ahol felhasználtuk, hogy $\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt = 2\pi\delta(\omega)$, továbbá azt, hogy a Dirac-delta miatt az egész kifejezés csak ott adhat járulékot, ahol $E_m - E_n = \hbar\omega$. Ugyanezt az észrevételt megtehetjük az admittancia disszipatív része esetében is,

$$\chi''_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} B_{nm} A_{mn} \pi \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right). \quad (5.22)$$

Az (5.21) és az (5.22) kifejezések közötti hasonlóság szembeötlő. Az összes rendszerspecifikus mennyiség a szummák mögött van, és ezek a kifejezések tökéletesen megegyeznek a két formulában. Ezek egyenlősége alapján nyerjük a fontos *fluktuáció-disszipáció tételt*:

$$S_{BA}(\omega) = \hbar \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \chi''_{BA}(\omega).$$

A fluktuáció-disszipáció tétel kapcsolja össze az egyensúlyi fluktuációkra jellemző spektrális sűrűséget a kis perturbációkra adott lineáris választ leíró komplex admittancia disszipatív részével. A két mennyiség közötti arányossági tényező egy anyagfüggetlen, univerzális faktor, ami a fizikai állandókon kívül csak a frekvenciától és a hőmérséklettől függ. A $\hbar \rightarrow 0$ határátmenettel megkapjuk a tétel klasszikus limeszt:

$$S_{BA}(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \chi''_{BA}(\omega). \quad (5.23)$$

A klasszikus limesz valójában úgy értelmezendő, hogy a $\hbar\omega \ll k_B T$ közelítéssel élünk. Ez egyben a klasszikus limesz érvényességi körét is megadja: akkor alkalmazhatjuk az (5.23) formulát, ha az egész releváns frekvenciatartományon teljesül a $\hbar\omega \ll k_B T$ feltétel.

Ha érvényes a klasszikus határeset, akkor speciálisan az egyidejű korrelációkra

$$C_{BA}(t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{BA}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2k_B T}{\omega} \chi''_{BA}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi},$$

ahol az (5.18) Kramers–Kronig-reláció $\omega = 0$ esetét felismerve

$$\chi'_{BA}(\omega=0) = \frac{1}{k_B T} C_{BA}(t=0) = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{2} \langle \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} \rangle_0.$$

Például külső $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ térbe helyezett S nagyságú spinek esetén

$$\hat{A} = \hat{B} = g\mu_B \hat{S}^z = \hat{\mu}^z$$

az \hat{S}^z dimenziótlan spinnel, a perturbáló tér pedig

$$\mathcal{F}(t) = B(t).$$

A külső térhez képest magas hőmérsékleten a sztatikus szuszceptibilitás a klasszikus limesszel élve (mivel $\chi''_{\mu^z\mu^z}(0) = 0$)

$$\chi \equiv \chi'_{\mu^z\mu^z} = \frac{1}{k_B T} \left\langle \left(g\mu_B \hat{S}^z \right)^2 \right\rangle_0 = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T},$$

hiszen külső tér nélkül – az egyensúlyi átlagban – nincs kitüntetett irány.

Fázis és disszipáció

Vizsgáljuk meg részletesebben azt az esetet, amikor a zavaró térhez csatolódó mennyiség válasza érdekel minket! A rendszert

$$\mathcal{F}(t) = \mathcal{F}_\omega \cos(\omega t)$$

periodikus térbe helyezve a csatoló A mennyiség megváltozása

$$\begin{aligned} \Delta A(t|\omega) &= \mathcal{F}_\omega \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{AA}(t') \frac{1}{2} \left(e^{-i\omega t} e^{i\omega t'} + e^{i\omega t} e^{-i\omega t'} \right) dt' \\ &= \mathcal{F}_\omega \frac{1}{2} \left(\chi_{AA}(\omega) e^{-i\omega t} + \chi_{AA}(-\omega) e^{i\omega t} \right). \end{aligned}$$

Mivel azonban $\chi_{AA}(t)$ valós, ezért a Fourier-transzformáltjára $\chi_{AA}(-\omega) = \chi_{AA}(\omega)^*$, így

$$\Delta A(t|\omega) = \text{Re} \left\{ \chi_{AA}(\omega) \mathcal{F}_\omega e^{-i\omega t} \right\}.$$

Bevezetve a komplex admittancia abszolút értékét és fázisát,

$$\chi_{AA}(\omega) = |\chi_{AA}(\omega)| e^{i\vartheta(\omega)},$$

a válasz képszerűen a

$$\Delta A(t|\omega) = |\chi_{AA}(\omega)| \mathcal{F}_\omega \cos(\omega t - \vartheta(\omega))$$

alakban írható. Az admittancia abszolút értéke tehát a válasz amplitúdóját határozza meg, komplex fázisa pedig a válasz és a gerjesztés közötti fáziskülönbséget ír le. Mivel ebben az esetben a rugalmas és a disszipatív válasz ténylegesen az admittancia valós illetve képzetes részének felel meg, ezért

$$\text{tg}(\vartheta(\omega)) = \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\chi'_{AA}(\omega)}.$$

A válasz amplitúdója és fáziskésése gyakran könnyen mérhető, amiből a rugalmas és a disszipatív komponensek frekvenciafüggése rekonstruálható.

Fizikai szemlélet alapján már motiváltuk, hogy az admittancia Dirac-disztribúciót tartalmazó része a disszipációt írja le. Ezen túlmenően konkrét kapcsolatot teremthetünk a komplex admittancia megfelelő része és a rendszerben disszipálódó energia között. Tekintsük a

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{A}\mathcal{F}(t)$$

Hamilton-operátor Schrödinger-egyenletének $|\psi(t)\rangle$ megoldását! Az energia megváltozása

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{\mathcal{H}} | \psi(t) \rangle = \underbrace{\langle \dot{\psi}(t) | \hat{\mathcal{H}} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{\mathcal{H}} | \dot{\psi}(t) \rangle}_{i\hbar \langle \dot{\psi} | \dot{\psi} \rangle - i\hbar \langle \dot{\psi} | \dot{\psi} \rangle = 0} - \dot{\mathcal{F}} \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle,$$

amiből az energia differenciálja

$$dE = -\dot{\mathcal{F}}(t) \langle \hat{A} \rangle(t) dt.$$

Továbbra is harmonikus gerjesztést feltételezve, a $T = 2\pi/\omega$ periódusra kiátlagolt disszipáció

$$\frac{\Delta E}{T} = -\frac{1}{T} \int_0^T \dot{\mathcal{F}}(t) \langle \hat{A} \rangle(t) dt = \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{F}_\omega \omega \sin(\omega t) \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{AA}(t') \mathcal{F}_\omega \cos(\omega(t-t')) dt' dt.$$

Ismét áttérve komplex exponenciális függvényekre,

$$\frac{\Delta E}{T} = \frac{\omega \mathcal{F}_\omega^2}{4iT} \int_0^T (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) (\chi_{AA}(\omega) e^{-i\omega t} + \chi_{AA}(-\omega) e^{i\omega t}) dt,$$

amiből végül

$$\frac{\Delta E}{T} = \frac{\mathcal{F}_\omega^2}{2} \omega \frac{1}{2i} (\chi_{AA}(\omega) - \chi_{AA}(\omega)^*) = \frac{\mathcal{F}_\omega^2}{2} \omega \chi_{AA}''(\omega). \quad (5.24)$$

A disszipált teljesítményt tehát a zavart csatoló mennyiségre vonatkozó komplex admittancia képzetes része határozza meg.

Elektromos vezetés

Példaként vizsgáljuk meg részletesen az elektromos vezetést a lineáris válaszelmélet nyelvén! Legyen a külső elektromos tér homogén és

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$$

szerint időfüggő, ekkor a töltéshordozók Hamilton-operátorában szereplő perturbáció

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\hat{\mathbf{P}}\mathbf{E}(t),$$

ahol

$$\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{P} = \sum_i e\mathbf{r}_i$$

a töltéshordozók teljes dipólmomentuma, az összes töltéshordozóra történő összegzéssel.⁴ Emellett alapvető mérhető mennyiség az áramsűrűség \mathbf{J} térfogati integrálja⁵ is, ami

$$\mathbf{J} = \sum_i e \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \dot{\mathbf{P}}.$$

A periodikus gerjesztés miatt a tranziensek lecsengése után

$$\mathbf{J} = \dot{\mathbf{P}} = -i\omega\mathbf{P}.$$

A lineáris válasz így – izotrop rendszert feltételezve –

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{P} \rangle &= \chi_{PP}(\omega) \mathbf{E}_\omega, \\ \langle \mathbf{J} \rangle &= \chi_{JP}(\omega) \mathbf{E}_\omega\end{aligned}$$

a megfelelő komplex admittanciákkal. Mivel a két fizikai mennyiség egymás időderiváltja, ezért

$$\chi_{JP}(\omega) = -i\omega\chi_{PP}(\omega).$$

Az elektrodinamikában megszokott módon

$$\frac{1}{V} \langle \mathbf{P} \rangle = \varepsilon_0 \chi_e(\omega) \mathbf{E}_\omega$$

definiálja a $\chi_e(\omega)$ dielektromos szuszceptibilitást, míg az

$$\frac{1}{V} \langle \mathbf{J} \rangle = \sigma(\omega) \mathbf{E}_\omega$$

Ohm-törvényen keresztül jelenik meg a vezetőképesség. A fenti összefüggések értelmében

$$\frac{1}{V} \chi_{JP}(\omega) = \sigma(\omega), \quad \frac{1}{V} \chi_{PP}(\omega) = \frac{i\sigma(\omega)}{\omega}, \quad \frac{1}{V} \chi_{PP}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_e(\omega)$$

⁴Az elektrodinamikában használt polarizációt ezzel a definícióval \mathbf{P}/V adja meg.

⁵Homogén rendszerben az áramsűrűség \mathbf{J}/V .

adja a kapcsolatot a szokásos és az új válaszfüggvények között. Figyelembe véve még a

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \frac{1}{V} \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}$$

definíciót, a frekvenciafüggő permittivitásra

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) = 1 + \frac{\chi_{PP}(\omega)}{V \varepsilon_0} = 1 + i \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\sigma(\omega)}{\omega}$$

adódik, invertálva pedig

$$\sigma(\omega) = -i\omega\varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1).$$

A vezetőképesség és a permittivitás tehát lényegében ugyanannak a mennyiségnek két különböző oldala. Egyenáramú vezetés szempontjából az $\omega \rightarrow 0$ határeset érdekes, ez határozza meg hétköznapi tapasztalatainkat. Elektromos vezető anyagok esetében $\sigma(0)$ véges (valós) érték, szigetelőknél $\varepsilon(0)$ ilyen. Véges frekvenciákon azonban megszűnik a különbség a kétféle leírás között, mindkét komplex válaszfüggvénnyel egyaránt lehet jellemezni a rendszereket.

A disszipált teljesítmény (5.24) alapján

$$\overline{\dot{E}} = \frac{1}{2} \mathbf{E}_\omega^2 \omega \chi_{PP}''(\omega) = \frac{1}{2} \mathbf{E}_\omega^2 \omega \operatorname{Im} \chi_{PP}(\omega) = \left(\frac{\mathbf{E}_\omega}{\sqrt{2}} \right)^2 V \operatorname{Re} \sigma(\omega).$$

A vezetőképesség valós része írja le a disszipációt, zérus frekvencián ez egyszerűen az egyenáramú vezetőképesség. Nagy frekvenciákon lecseng a vezetőképesség, mert a töltérendszer a nagyon gyorsan változó zavarokra már nem tud válaszolni. Ha a gerjesztés $\hbar\omega$ energiaskálája megfelel a rendszer valamilyen átmenetének (pl. sáv-sáv átmenetnek), akkor ennél a frekvenciánál csúcs jelenik meg a disszipatív válaszban.

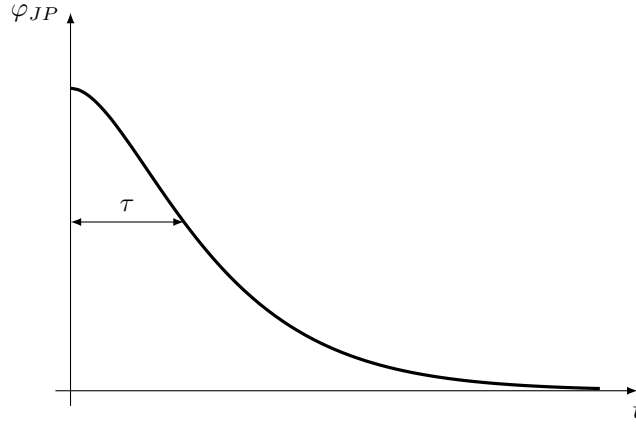
Általánosan a vezetőképesség

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{V} \chi_{JP}(\omega) = \frac{1}{V} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{i\omega t - \varepsilon t} \varphi_{JP}(t) dt,$$

ahol a Kubo-formulából

$$\varphi_{JP}(t) = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{J}(t), \hat{P}(0) \right] \right\rangle. \quad (5.25)$$

Az időfüggő kommutátor átlagértékét nehéz meghatározni. Azt várjuk, hogy akkor lesz zérustól különböző, ha a két mennyiség erősen korrelált, így hosszú időkre a válaszfüggvény lecsengésére számítunk, hiszen ilyenkor függetlenné válnak. Általában



5.3. ábra. Az operátorok a τ időskálán nem kommutálnak, ezt követően a válaszfüggvény gyorsan lecseng

van egy jellemző τ időskála, ami a J és P mennyiségek szétcsatolódását jellemzi (lásd az 5.3. ábrát). Defináljuk a karakterisztikus időt a válaszfüggvény első momentumával:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t \varphi_{JP}(t) dt}{\int_0^{\infty} \varphi_{JP}(t) dt}.$$

A válasz kvalitatív leírásához közelítsük (5.25)-öt egyszerűen egy τ karakterisztikus idejű lecsengő exponenciális függvénnyel,

$$\varphi_{JP}(t) \approx \varphi_{JP}(0) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

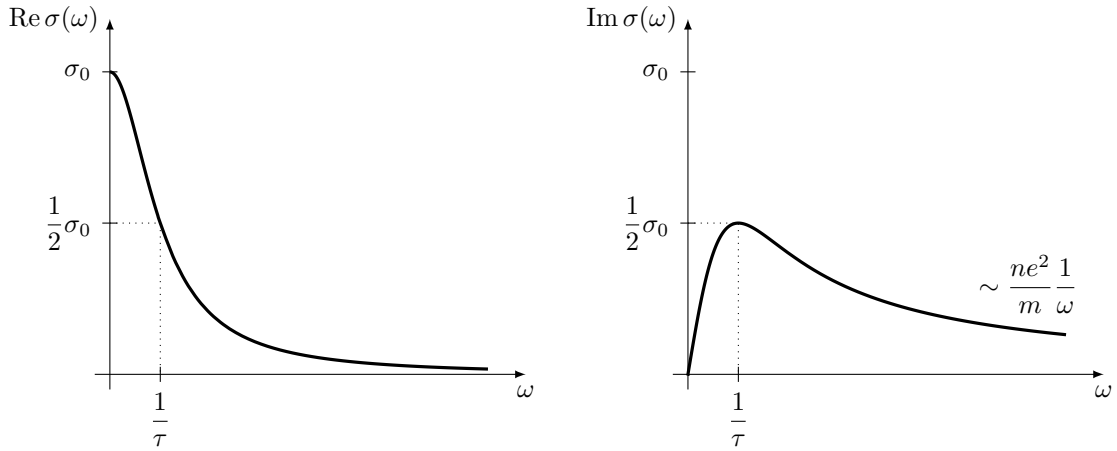
Ez az úgynevezett *relaxációs idő-közelítés*. A rendszer anyagi tulajdonságait egyetlen paraméter, a relaxációs idő jellemzi. Ebben a közelítésben

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{V} \varphi_{JP}(0) \int_0^{\infty} e^{i\omega t - \frac{t}{\tau}} dt = \frac{1}{V} \varphi_{JP}(0) \frac{\tau}{1 - i\omega\tau},$$

az egyidejű kommutátor pedig

$$\frac{1}{V} \varphi_{JP}(0) = \frac{i}{\hbar} \frac{1}{V} \langle [\hat{J}, \hat{P}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \frac{1}{V} \left\langle \left[\sum_i e \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \sum_j e \mathbf{r}_j \right] \right\rangle = \frac{ne^2}{m}.$$

Bár nem jelöltük ki expliciten, de valójában arról van szó, hogy $\varphi_{JP} \equiv \varphi_{\mathbf{J} \circ \mathbf{P}}$ egy tenzor, ami izotrop esetben az egységtenzorral arányos. Ezzel összhangban a kommutátorban $[p_i^\alpha, r_j^\beta] \propto \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$ szerepel, tehát φ_{JP} a három egyenlő diagonális elemmel egyezik meg.



5.4. ábra. A vezetőképesség valós és képzetes részének frekvenciafüggése relaxációsidő-közelítésben

Relaxációsidő-közelítésben tehát

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (5.26)$$

ahol $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ a jól ismert Drude-vezetőképesség. A váltóáramú komplex vezetőképesség szétbontható

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma(\omega) &= \sigma_0 \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \operatorname{Im} \sigma(\omega) &= \sigma_0 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

valós és képzetes részre, ezek lefutását az 5.4. ábra szemlélteti. Mivel a valós rész nagy frekvenciákon ω^{-2} szerint cseng le, ezért a vezetőképesség aszimptotikusan

$$\sigma(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} i \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\omega},$$

tehát független az egyetlen rendszerspecifikus paramétertől, a relaxációs időtől. Ez az univerzális viselkedés azt mutatja, hogy a nagy energiájú gerjesztésekre adott válaszban csökken a kölcsönhatás szerepe. Hasonlóan rendszerfüggetlen összefüggést ad az úgynevezett *összegszabály*, aminek értelmében

$$\int_0^\infty \operatorname{Re} \sigma(\omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \sigma_0 d\omega = \frac{ne^2}{m} \frac{\pi}{2}.$$

A relaxációsidő-közelítés más rendszerekre is alkalmazható. Például *viszkoelasztikus anyagok* Maxwell-féle modelljében a viszkozitásra

$$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1 - i\omega\tau}$$

kifejezés adódik a τ Maxwell-féle relaxációs idővel. A karakterisztikus idő inverzénél kisebb frekvenciáknál a válasz viszkózus, míg sokkal nagyobb frekvenciák esetén rugalmas. Fáj, amikor hasast ugrunk a vízbe, mert a nagyfrekvenciás komponensek miatt erős a rugalmas válasz.

A (kauzalitást nem tartalmazó) válaszfüggvény Fourier-transzformáltja

$$K_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \varphi_{BA}(t) dt = 2i\chi''_{BA}(\omega),$$

ami akár a spektrális felbontás alapján könnyen belátható. A fluktuáció-disszipáció tétel (5.23) klasszikus határesetében láttuk, hogy

$$\chi''_{BA}(\omega) = \frac{\omega}{2k_B T} S_{BA}(\omega).$$

Ezek alapján

$$K_{BA}(\omega) = 2i\chi''_{BA}(\omega) = \frac{1}{k_B T} i\omega S_{BA}(\omega).$$

Ha $S_{BA}(\omega)$ csak olyan frekvenciákon nem elhanyagolható, ahol érvényes a klasszikus közelítés, akkor ezt az összefüggést inverz Fourier-transzformálhatjuk, és így

$$\varphi_{BA}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{dC_{BA}(t)}{dt}$$

adódik. Klasszikus közelítésben tehát

$$\chi_{BA}(\omega) = -\frac{1}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{i\omega t - \varepsilon t} \frac{d}{dt} \langle A(0) B(t) \rangle dt = -\frac{1}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{i\omega t - \varepsilon t} \frac{d}{dt} \langle A(-t) B(0) \rangle dt,$$

speciálisan elektromos vezetésnél

$$V\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{i\omega t - \varepsilon t} \frac{d}{dt} \langle -P(-t) J(0) \rangle dt = \frac{1}{k_B T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{i\omega t - \varepsilon t} \langle J(0) J(t) \rangle dt,$$

sztatikus határesetben pedig

$$V\sigma(0) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle J(0) J(t) \rangle dt.$$

Klasszikus határesetben tehát $k_B T$ -szer a transzportegyüttható az egyensúlyi áramfluktuációk korrelációjainak időintegráljaként adódik.

5.4. Sztochasztikus folyamatok

5.4.1. Brown-mozgás

Diffúziós egyenlet

Robert Brown botanikus fedezte fel, hogy a vízben lebegő pollenrészecskék véletlenszerű mozgást végeznek. Albert Einstein elméleti magyarázatával és Jean Baptiste Perrin kísérleteivel beigazolódott, hogy a véletlenszerű mozgás a pollennek ütődő vízmolekuláknak tudható be, és ez egyszersmind bizonyította az atomok és molekulák létezését.⁶

A folyadékba helyezett kolloid részecskék *Brown-mozgást* végeznek, ha méretük jóval nagyobb a folyadékot alkotó molekulák méreténél. Első közelítésként vizsgáljuk meg sok független Brown-mozgást végző bolyongó viselkedését, folytonos közelítésben! Mivel a részecskeszám megmarad, ezért a bolyongók $n(\mathbf{r}, t)$ sűrűsége és $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ részecskeáramsűrűsége kielégíti a *kontinuitási egyenletet*:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Feltéve, hogy csak kis sűrűséginhomogenitások vannak jelen, a részecskeáramot lineárisnak tekinthetjük a sűrűség változásában. Ennek a közelítésnek a következő konstitutív egyenlet felel meg:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n(\mathbf{r}, t).$$

Ez a *Fick-törvény*, ami a kontinuitási egyenlettel kombinálva adja a *diffúziós* (vagy *hővezetési*) egyenletet:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 n(\mathbf{r}, t),$$

ahol D a *diffúziós együttható*. A bolyongók kezdeti eloszlását rögzítő $n(\mathbf{r}, t_0) \equiv n_0(\mathbf{r})$ feltétellel a matematikai feladat teljes.

Oldjuk meg az egyenletet *Green-függvénnyel*, az egyszerűség kedvéért egy dimenzióban! Olyan $G(x, t)$ függvényt keresünk, amely teljesíti a

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) G(x, t) = \delta(x) \delta(t)$$

⁶Az atomelmélet egyik legnagyobb ellenzőjét, Wilhelm Ostwaldot Perrin kísérletei győzték meg arról, hogy az atomok léteznek.

inhomogén differenciálegyenletet. Bevezetve a $\tilde{G}(q, \omega)$ Fourier-transzformáltat,

$$\begin{aligned}\tilde{G}(q, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} e^{-iqx} G(x, t) dx dt, \\ G(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} e^{iqx} \tilde{G}(q, \omega) \frac{dq}{2\pi} \frac{d\omega}{2\pi}.\end{aligned}$$

A frekvenciaterületi Green-függvényre így

$$(-i\omega + Dq^2) \tilde{G}(q, \omega) = 1$$

írható fel. A feladat tehát a

$$G(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} e^{iqx} \frac{i}{\omega + iDq^2} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{dq}{2\pi}$$

inverz transzformáció elvégzése, komplex kontúrintegrálokkal. Az integrandus egyetlen, elsőrendű pólusa adott q esetén $\omega = -iDq^2$ frekvencián van. Negatív t esetén bezárhatjuk a felső félsíkon a kontúrt, és kiderül, hogy ilyenkor $G(x, t) = 0$, összhangban a kauzalitással. Pozitív idők esetén az alsó félsíkon kell bezárnunk a kontúrt, és az ω szerinti integrál elvégzése után

$$G(x, t) = \Theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx - Dq^2 t} \frac{dq}{2\pi} = \Theta(t) e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \int_{-\infty - i\frac{x}{2Dt}}^{\infty - i\frac{x}{2Dt}} e^{-Dtz^2} \frac{dz}{2\pi}$$

kiszámolandó. Itt célszerű a kontúrt a valós tengellyel meghatározott téglalapként felvenni, így az integrálra

$$\int_{-\infty - i\frac{x}{2Dt}}^{\infty - i\frac{x}{2Dt}} e^{-Dtz^2} \frac{dz}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dtz^2} \frac{dz}{2\pi} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}$$

adódik, a Green-függvény pedig

$$G(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \Theta(t).$$

Segítségével a diffúziós egyenlet megoldására

$$n(x, t) = \int G(x - x', t - t_0) n(x', t_0) dx'$$

adódik. Ez fizikai jelentést is ad a Green-függvénynek: $G(x - x', t - t')$ annak valószínűségét adja meg, hogy egy bolyongó t időben x -ben található, ha t' -ben x' -ben volt. Ez az eloszlás adott $\tau = t - t'$ késleltetés esetén normális eloszlás $2D\tau$ szórásnégyzettel, ami a $\tau \rightarrow 0$ limeszben Dirac-deltát közelít, fizikailag érthető módon. Egy diffúzív bolyongó átlagos négyzetes eltávolodása tehát a bolyongási idővel egyenesen arányos. Általánosan d dimenzióban az eloszlás többdimenziós normális eloszlás, amelynek átlagos négyzetes eltávolodása

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0))^2 \rangle = 2dD(t - t_0). \quad (5.27)$$

Az átlagos négyzetes eltávolodás lineáris függése az időtől a diffúzió alapvető tulajdonsága, azonban csak hosszú idejű limeszben érvényes. Ez a kontinuum közelítésből is látszik: a $t = 0$ -ban Dirac-delta megoldás azt fejezi ki, hogy a részecske teljes bizonyossággal az origóban van. Akármilyen kis $t > 0$ időben már a Gauss-görbe megoldás lesz érvényes, ami egy végtelenbe kiterjedő folytonos függvény. Vagyis – ha mégoly kicsiny, de – véges valószínűsége lesz annak, hogy a részecske pillanatszerűen igen távolra kerüljön, ami fizikailag irreális.

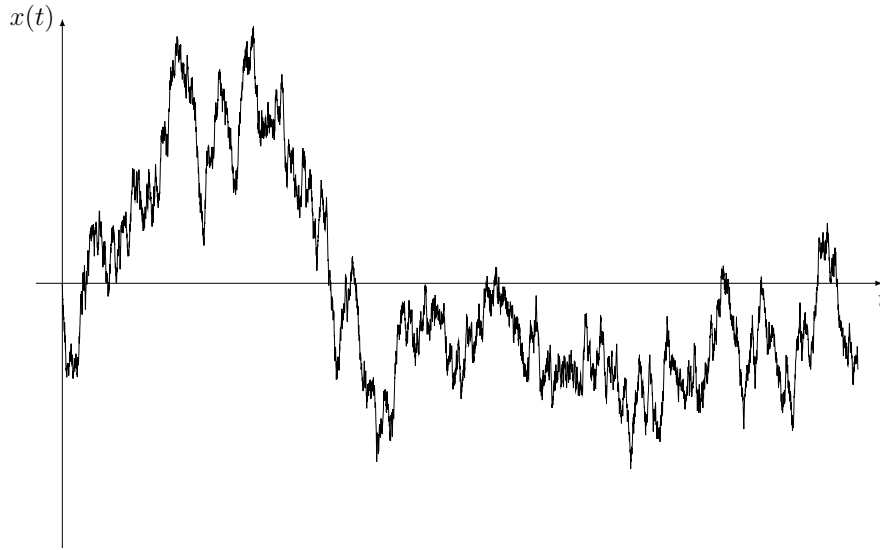
Langevin-egyenlet

A Brown-mozgást rövid időkre biztosan nem írja le jól a diffúziós egyenlet, hiszen a részecskék ütközésével összemérhető időskálákon nincs okunk feltételezni diffúzív dinamikát. Nagyon rövid időskálákon klasszikusan a molekulák trajektóriája alapján, determinisztikusan képzelhetjük el a kolloid részecske mozgását, a Newton-egyenletekkel leírva. A Brown-mozgást matematikailag célszerű *sztochasztikus folyamatként* modellezni. Egy kolloid részecske helyzetét – továbbra is egydimenziós mozgást feltételezve – az $x(t)$ trajektóriával adjuk meg (lásd az 5.5. ábrát). Ez azonban nem a klasszikus mechanikai értelemben vett pálya, ugyanis ugyanabból a kezdőpontból azonos kezdőfeltételekkel elindított részecske mérésről mérésre más utat jár be. A teljes folyamatot ilyen minták sokasága és a hozzájuk rendelhető valószínűségek adják meg, egyetlen $x(t)$ görbe csak a folyamat egy megvalósulásának felel meg. Ennek megfelelően csak valószínűségi kijelentéseket tehetünk, a felmerülő kérdésekre adható kvantitatív válaszok pedig eloszlások és átlagok (várható értékek, szórássok, korrelációs függvények) formájában lehetségesek.

A sztochaszticitás szemléletesen vehető figyelembe a *Langevin-egyenlettel*:

$$\dot{v}(t) = -\gamma v(t) + \varphi(t) + \frac{F}{m}. \quad (5.28)$$

A véletlen bolyongó mozgásegyenletét *sztochasztikus differenciálegyenlet* alakjában írjuk fel. A jobb oldalon az első tag a csillapítást írja le a Stokes-törvény szerint, a második tag egy véletlen (fluktuáló) erő, ami a sztochaszticitást okozza, a harmadik tag pedig egy esetleges külső (pl. gravitációs) erő hatása, amitől gyakran eltekinthetünk.



5.5. ábra. Egy sztochasztikus folyamat $x(t)$ mintája

Míg a differenciálegyenletek megoldásai függvények, a sztochasztikus differenciálegyenletekét függvények eloszlásai. Ebből bennünket gyakran csak bizonyos várható értékek érdekelnek.

A fluktuáló erő fejezi ki a bolyongó részecske környezetének együttes hatását, ez termikus eredetű zaj. Stacionárius esetben a zaj korrelációs függvénye invariáns az időeltolásra,

$$\langle \varphi(t) \varphi(t') \rangle = C_{\varphi\varphi}(t - t').$$

A legtöbbször feltesszük, hogy a zaj eltérő időpontokban korrelálatlan, vagyis

$$C_{\varphi\varphi}(t - t') = S_{\varphi\varphi} \delta(t - t').$$

Mivel az ilyen zaj Fourier-spektruma konstans a frekvencia függvényében, ezért az ilyen tulajdonságú fluktuáló erőt *fehér zajnak* szokás nevezni.⁷

A fehér zaj feltevése matematikailag igen hasznos közelítés, ami egészen rövid időkre, amikor az ütköző molekulák időskáláján vagyunk, nem lehet érvényes. Az így nyert zaj azonban különös tulajdonságokkal rendelkezik, pillanatról pillanatra változik és még az integrálja sem differenciálható. Ezért az (5.28) sztochasztikus differenciálegyenlet ilyen felírása csak szimbolikusan értendő.⁸

⁷A fehér zaj feltételezése csak annyi megkötést jelent a zaj eloszlására nézve, hogy $S_{\varphi\varphi}$ annak szórásnégyzete. Ettől még a zaj *értékének* eloszlása bármilyen lehet. Gyakran Gauss-féle fehér zajt feltételezünk, ilyenkor a zaj eloszlása normális.

⁸A matematika sztochasztikus analízis fejezete teljesen kiküszöböli az említett nehézségeket.

Félretéve a matematikai nehézségeket, vezessük be a $\vartheta(t) = e^{\gamma t} v(t)$ segédfüggvényt! A Langevin-egyenlettel ekvivalens összefüggés rá nézve

$$e^{-\gamma t} \dot{\vartheta}(t) = \varphi(t),$$

amelynek megoldása

$$\vartheta(t) = e^{\gamma t_0} v(t_0) + \int_{t_0}^t e^{\gamma t'} \varphi(t') dt'.$$

Ebből már könnyen látszik, hogy az (5.28) Langevin-egyenlettel ekvivalens integrálegyenlet

$$v(t) = e^{-\gamma(t-t_0)} v(t_0) + \int_{t_0}^t e^{-\gamma(t-t')} \varphi(t') dt'.$$

Az (5.28) Langevin-egyenlet Fourier-transzformáltját véve az (5.3) értelemben,

$$\begin{aligned} -i\omega v_\omega(T) &= -\gamma v_\omega(T) + \varphi_\omega(T), \\ |v_\omega(T)|^2 &= \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} |\varphi_\omega(T)|^2, \end{aligned}$$

amely kapcsolat az adott mennyiségek spektrális sűrűsége között is fennáll. Az (5.4) Wiener–Hincsin-tétel értelmében viszont a spektrális sűrűség megegyezik a megfelelő korrelációs függvény Fourier-transzformáltjával, így

$$C_{vv}(\omega) = \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} C_{\varphi\varphi}(\omega) = \frac{S_{\varphi\varphi}}{\omega^2 + \gamma^2}$$

adódik fehér zaj esetén. Az inverz transzformációt komplex kontúrintegrálként elvégezve (t előjele szerint ügyelve, hogy melyik félsíkon zárjuk a kontúrt),

$$C_{vv}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{S_{\varphi\varphi}}{\omega^2 + \gamma^2} \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{S_{\varphi\varphi}}{2\gamma} e^{-\gamma|t|}. \quad (5.29)$$

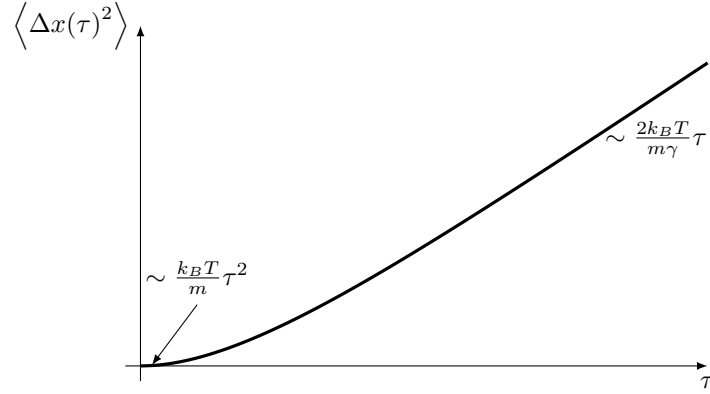
Speciálisan az egyidejű korrelációs függvény

$$C_{vv}(t=0) = \langle v^2 \rangle = \frac{S_{\varphi\varphi}}{2\gamma} = \frac{k_B T}{m},$$

tehát a Langevin-egyenlet csak akkor konzisztens az ekvipartíció tételével, ha a benne szereplő zaj és a súrlódás össze vannak kapcsolva,

$$S_{\varphi\varphi} = \frac{2\gamma k_B T}{m}.$$

A kapott összefüggést gyakran a *második fluktuáció-disszipáció tételnek* hívják, hiszen világos összefüggést teremt a disszipációt okozó súrlódás és a véletlen erő korrelációi között. A sebesség-sebesség korrelációs függvényben szereplő exponenciális lecsengés azt mutatja, hogy a kolloid részecske $1/\gamma$ ideig „emlékszik” a sebességre.



5.6. ábra. A Langevin-egyenlet megoldásának négyzetes eltávolodása az idő függvényében

Természetes kérdés az is, hogy mit mondhatunk a részecske helyzetéről. Az origóból, nyugalomban elindított részecske átlagos elmozdulása, hasonlóan az átlagsebességéhez, külső erő hiányában zérus. A részecske helyének legegyszerűbb nemtriviális mutatója az átlagos négyzetes eltávolodása, vagyis elmozdulásának szórásnégyzete. Ez a sebességhorrelációból azonnal adódik, hiszen

$$\langle \Delta x(\tau)^2 \rangle = \int_0^\tau \int_0^\tau \langle v(t) v(t') \rangle dt dt' = \frac{k_B T}{m} \int_0^\tau \int_0^\tau e^{-\gamma|t-t'|} dt dt' \quad (5.30)$$

$$= \frac{2k_B T}{m\gamma} \left(\tau - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma\tau}) \right). \quad (5.31)$$

Ennek lefutását mutatja az 5.6. ábra. Kis idők ($\tau\gamma \ll 1$) esetén

$$\langle \Delta x(\tau)^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{m} \tau^2,$$

vagyis ballisztikus mozgást mutat a kolloid részecske. Hosszú időkre ($\tau\gamma \gg 1$) azonban

$$\langle \Delta x(\tau)^2 \rangle \approx \frac{2k_B T}{m\gamma} \left(\tau - \frac{1}{\gamma} \right) \approx \frac{2k_B T}{m\gamma} \tau,$$

ami már diffúziós dinamikát mutat (vö. (5.27)). A D diffúziós állandót leolvasva kapjuk az *Einstein-összefüggést*,

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}.$$

Ha megengedünk egy F állandó külső erőt, akkor az (5.28) Langevin-egyenlet átlagát kielégítő stacionárius állapotra

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\gamma m} F = \mu F$$

adódik, ami a μ *mobilitás* definíciójának alapja. Ezzel az Einstein-összefüggés alakja

$$D = k_B T \mu. \quad (5.32)$$

Az Einstein-összefüggés a fluktuációk és a disszipáció közötti kapcsolat első megjelenése a fizikában (1905).

Markov-folyamatok

A sztochasztikus folyamatok általános leírása adható valószínűségi eloszlások segítségével. Akár bolyongó részecskére gondolunk, akár más fluktuáló fizikai rendszerre, alapvető kérdés, hogy egy kezdeti eloszlásból fejlődő rendszer később milyen állapotba kerül, és hogyan. Tetszőleges számú $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ időpontot választva definiálhatjuk a

$$\mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$$

n -változós eloszlást, amely megadja annak valószínűségét, hogy a t_i időpontban a vizsgált rendszer az x_i koordináta által megadott állapotban tartózkodik.⁹ Ezek az eloszlások nem függetlenek egymástól, hiszen az egyes változók szerint kiintegrálva egy alacsonyabb rendű (marginális) eloszlást kapunk:

$$\int \mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) dx_i = \mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{i-1}, t_{i-1}; x_{i+1}, t_{i+1}; \dots; x_n, t_n).$$

Definiálhatunk feltételes eloszlásokat is,

$$\mathbb{P}(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n | x_{n+1}, t_{n+1}; \dots; x_{n+k}, t_{n+k}) = \frac{\mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n+k}, t_{n+k})}{\mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)}. \quad (5.33)$$

Ebben a fejezetben a matematikában megszokott konvenciótól eltérően jelöljük a feltételes valószínűségeket: az eloszlás argumentumában a feltételek szerepelnek először. Ezzel a konvencióval balról jobbra nő minden időargumentum, ami majd megkönnyíti a képletek értelmezését.

Egy folyamatot *Markov-folyamatnak* nevezünk, ha $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ esetén

$$\mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = \mathbb{P}(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n),$$

⁹Folytonos állapotteret feltételezve $\mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$ valószínűségfüggvény, ami az $[x_i, x_i + dx_i]$ intervallumokba esés valószínűségét írja le.

vagyis a jelent feltételezve a jövő már nem függ a múlttól. Az ilyen folyamatoknak nincs memóriája, amely tulajdonság kiemelt jelentőségű a fizikában, és a valószínűesszámításban megszokott módon komoly megkötéseket jelent az adott folyamatra nézve. Például egy n -változós eloszlást feltételes valószínűségekre átírva

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) &= \mathbb{P}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) \mathbb{P}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) \\ &= \mathbb{P}(x_1, t_1) \mathbb{P}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \cdots \mathbb{P}(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n),\end{aligned}\quad (5.34)$$

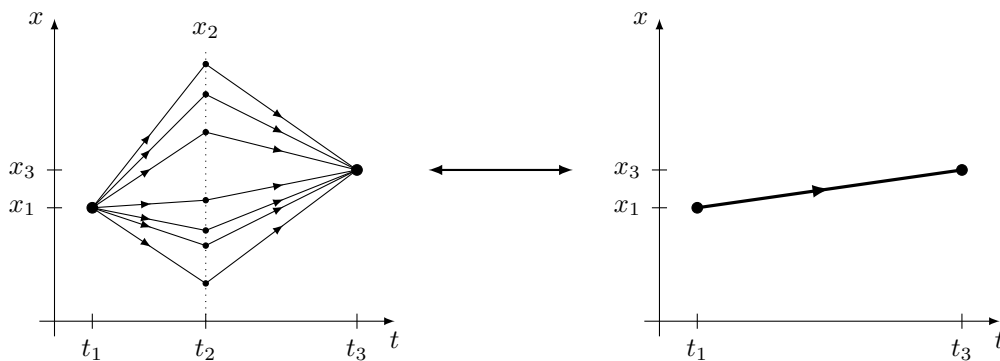
vagyis egy Markov-folyamatot meghatároz annak $\mathbb{P}(x_1, t_1 | x_2, t_2)$ feltételes eloszlása és $\mathbb{P}(x, t)$ egyváltozós eloszlása (az előbbire tekinthetünk úgy, mint véges idejű átmeneti valószínűségekre). A feltételes eloszlások sem lehetnek tetszőlegesek Markov-folyamatban, ugyanis (5.34) szerint

$$\mathbb{P}(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) = \mathbb{P}(x_1, t_1) \mathbb{P}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \mathbb{P}(x_2, t_2 | x_3, t_3),$$

amit x_2 szerint kiintegrálva majd az egyváltozós eloszlással átosztva adódik a *Chapman–Kolmogorov-egyenlet*:

$$\mathbb{P}(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int \mathbb{P}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \mathbb{P}(x_2, t_2 | x_3, t_3) dx_2.$$

Ez a csak Markov-folyamatokra érvényes összefüggés képszerű jelentést hordoz: ha két fix végpont közé beiktatunk egy harmadik pontot, amit a folyamat érint, és összegezzük az összes lehetséges pontra a kétlépéses út valószínűségét, akkor ugyanazt kapjuk, mintha közvetlenül vizsgálnánk a két végpont közötti átmenetet (lásd az 5.7. ábrát).



5.7. ábra. A Chapman–Kolmogorov-egyenlet képszerű jelentése

A $\mathbb{P}(x, t)$ eloszlás időfejlődésének meghatározásához tekintsünk egy infinitezimális τ időlépést, a $t + \tau$ időpontot és az ezzel felírt

$$\mathbb{P}(x, t + \tau) = \int \mathbb{P}(x', t; x, t + \tau) dx' = \int \mathbb{P}(x', t) \mathbb{P}(x', t | x, t + \tau) dx' \quad (5.35)$$

átmenetet! Ahogy a τ intervallum nullához tart, az átmeneti valószínűség $\delta(x - x')$ -höz kell, hogy tartson. Kis τ esetén első rendig sorba fejtve a második időváltozó szerint:

$$\mathbb{P}(x', t|x, t + \tau) \approx (1 - c_t(x')) \tau \delta(x - x') + \tau w_t(x' \rightarrow x). \quad (5.36)$$

A vezető rendű korrekció a különféle x' állapotokból az x állapotba való átmenetek valószínűségét írja le a $w_t(x' \rightarrow x)$ időegységre vonatkoztatott átmeneti valószínűségekkel. A feltételes eloszlás viszont az (5.33) definíció miatt természetes módon rendelkezik a

$$\int \mathbb{P}(x', t|x, t + \tau) dx = \frac{\int \mathbb{P}(x', t; x, t + \tau) dx}{\mathbb{P}(x', t)} = 1$$

normálási tulajdonsággal, amiből

$$1 = \int \mathbb{P}(x', t|x, t + \tau) dx \approx (1 - c_t(x')) \tau + \tau \int w_t(x' \rightarrow x) dx.$$

A normálás miatt, felcserélve a vesszős és vesszőtlen változókat, adódik:

$$c_t(x) = \int w_t(x \rightarrow x') dx'.$$

Fizikailag ez teljesen kézenfekvő: az x állapotból kivivő átmenetek együttes rátája a jobb oldalon szereplő integrál; ez a teljes járulék, ami a $\tau = 0$ -hoz tartozó Dirac-delta csúcs súlyát csökkenti. Beírva az (5.36) összefüggést (5.35)-be,

$$\mathbb{P}(x, t + \tau) = \mathbb{P}(x, t) - \tau c_t(x) \mathbb{P}(x, t) + \tau \int \mathbb{P}(x', t) w_t(x' \rightarrow x) dx' + o(\tau^2),$$

amiből $\tau \rightarrow 0$ limeszben adódik a Markov-folyamathoz tartozó eloszlás időfejlődését meghatározó *vezéregyenlet* (vagy *master-egyenlet*):

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, t) = \int [\mathbb{P}(x', t) w_t(x' \rightarrow x) - \mathbb{P}(x, t) w_t(x \rightarrow x')] dx'. \quad (5.37)$$

Az egyenlet kezdeti feltétele a $\mathbb{P}(x_0, t_0)$ kezdeti eloszlás. Az egyenlet jobb oldalán az első tag az összes x' állapotból az x állapotba beszóródó járulékot írja le (nyereség), a második tag kiszóródásnak (veszteség) felel meg. Ez a szemléletes jelentés is indokolja a vezéregyenlet széleskörű alkalmazását különféle véletlen folyamatok leírására (például populációdinamikai, kémiai, közlekedési problémáknál). A kezdeti feltételt is magába foglaló egyenlet a feltételes eloszlásra vonatkozik:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x_0, t_0|x, t) = \int [\mathbb{P}(x_0, t_0|x', t) w_t(x' \rightarrow x) - \mathbb{P}(x_0, t_0|x, t) w_t(x \rightarrow x')] dx',$$

ahol nyilván $\mathbb{P}(x_0, t_0 | x, t_0) = \delta(x_0 - x)$.

A vezéregyenlet integro-differenciálegyenlet. A fizikai (vagy általában a Markov-) folyamatra vonatkozó információ az időegységre jutó átmeneti valószínűségekből rejlik. Az egyenlet analitikus megoldása csak egyszerű esetekben lehetséges. Ha feltesszük, hogy az x változó folytonos, akkor differenciálegyenletet írhatunk fel az eloszlásra.

Térjünk át az időegységre jutó átmeneti valószínűség

$$w_t(x' \rightarrow x) = w_t(x', x - x') = w_t(x', \xi) = w_t(x - \xi, \xi)$$

jelölésére, ahol $x = x' + \xi$. Az (5.37) vezéregyenlet átírható így a

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, t) = \int [\mathbb{P}(x - \xi, t) w_t(x - \xi, \xi) - \mathbb{P}(x, t) w_t(x, -\xi)] d\xi \quad (5.38)$$

alakra (a helyettesítéssel járó előjelváltást kompenzálja az integrál határainak felcserélése). Megfelelő analiticitási tulajdonságokat feltételezve az integrandus első tagját Taylor-sorba fejthetjük $x - \xi \approx x$ körül. A nulladrendű tag integrálja az integrandus második tagjával nullát ad, hiszen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathbb{P}(x, t) w_t(x, -\xi) d\xi = - \int_{\infty}^{-\infty} \mathbb{P}(x, t) w_t(x, \xi') d\xi' = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbb{P}(x, t) w_t(x, \xi') d\xi'.$$

Így az (5.38) egyenletből

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, t) = \int \left[-\xi \frac{\partial}{\partial x} (\mathbb{P}(x, t) w_t(x, \xi)) + \frac{\xi^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 (\mathbb{P}(x, t) w_t(x, \xi)) + \dots \right] d\xi,$$

ahol a deriválások mindig $w_t(x, \xi)$ első változójára hatnak. Átrendezve megkapjuk a *Fokker–Planck-egyenlet* általános alakját:¹⁰

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^n [\mathbb{P}(x, t) \alpha_n(x, t)],$$

ahol

$$\alpha_n(x, t) = \int \xi^n w_t(x, \xi) d\xi \equiv \int \xi^n w_t(x \rightarrow x + \xi) d\xi$$

¹⁰Szűkebb értelemben vett Fokker–Planck-egyenletet kapunk, ha a végtelen sorból csak az első néhány, általában az első két tagot tartjuk meg. Látni fogjuk, hogy a Brown-mozgásnál ez utóbbi egzakt leírást ad.

az átmeneti ráta n . momentuma. Ugyanez kifejezhető a feltételes eloszlás momentumai-val, hiszen (5.36)-ot $x = x' + \xi$ -re felírva és ξ szerint integrálva

$$\int \xi^n w_t(x' \rightarrow x' + \xi) d\xi = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \xi^n \mathbb{P}(x', t | x' + \xi, t + \Delta t) d\xi = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle \Delta x^n \rangle$$

adódik, ahol Δx az (x, t) kezdőpontból Δt idő alatt történt elmozdulás az x változóban. Meg kell jegyezni, hogy a $\Delta t \rightarrow 0$ határeset fizikai megfontolást igényel. Láttuk, hogy a markovi jelleg is már közelítés, és éppen a rövid időknél követünk el hibát. A fenti határátmenetet a közelítés szellemében kell alkalmazni. A rendszerben lévő, rövid karakterisztikus idő fogja megszabni, hogy milyen kis Δt -nek van értelme, és ez függhet a vizsgált mennyiségtől is.

A Brown-mozgás $\mathbb{P}(v, t)$ sebességeloszlásának vizsgálatához térjünk vissza az (5.28) Langevin-egyenlethez! Az egyenletet rövid Δt időintervallumra kiintegrálva

$$\Delta v = \int_t^{t+\Delta t} \left(-\gamma v(t') + \varphi(t') + \frac{F}{m} \right) dt' \approx -\gamma v(t) \Delta t + \frac{F}{m} \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} \varphi(t') dt',$$

aminek átlaga ($\langle \phi(t) \rangle = 0$)

$$\langle \Delta v \rangle = -\gamma v \Delta t + \frac{F}{m} \Delta t + o(\Delta t),$$

amiből

$$\alpha_1(v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta v \rangle}{\Delta t} = -\gamma (v - \bar{v}).$$

Itt bevezettük a $\bar{v} = F/m\gamma = F\mu$ jelölést az állandó külső erőnek megfelelő átlagos végsebességre. A sebességváltozás második momentuma, felhasználva a fluktuáló erőre vonatkozó fehérzaj-feltételt,

$$\langle \Delta v^2 \rangle = \Delta t^2 \left(\frac{F}{m} \right)^2 + \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} [\gamma^2 C_{vv}(t' - t'') - 2\gamma \langle v(t') \varphi(t'') \rangle + S_{\varphi\varphi} \delta(t' - t'')] dt' dt''.$$

Az integrandus első két tagja az (5.29) összefüggést figyelembe véve nem ad lineáris járulékot Δt -ben, így

$$\langle \Delta v^2 \rangle = S_{\varphi\varphi} \Delta t + o(\Delta t),$$

amiből

$$\alpha_2(v, t) = S_{\varphi\varphi} = \frac{2k_B T \gamma}{m}.$$

Megmutatható, hogy Gauss-féle fehér zajt feltételezve

$$\langle \Delta v^n \rangle = o(\Delta t)$$

ha $n \geq 3$, ezekre $\alpha_n = 0$. Ilyenkor a Langevin-egyenlet egzaktul megfelel a

$$\frac{\partial \mathbb{P}(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [(v - \bar{v}) \mathbb{P}(v, t)] + \frac{k_B T \gamma}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \mathbb{P}(v, t)$$

Fokker–Planck-egyenletnek. Ennek stacionárius megoldása kielégíti a

$$\gamma \frac{\partial}{\partial v} \left[\underbrace{\frac{k_B T}{m} \left(\frac{\partial}{\partial v} + (v - \bar{v}) \right) \mathbb{P}_{\text{eq}}(v)}_{=c \text{ const.}} \right] = 0$$

egyenletet. Ennek normálható megoldása csak $c = 0$ esetén van, ez pedig normálás után

$$\mathbb{P}_{\text{eq}}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m(v-\bar{v})^2}{2k_B T}}.$$

Ez az adott hőmérsékletnek megfelelő Maxwell-eloszlás, a sztatikus külső erőnek és a disszipációnak megfelelő átlagsebességre centrálva.

Az időfüggő egyenlet megoldása a $\mathbb{P}(v, 0) = \delta(v - v_0)$ kezdeti feltétellel – az egyszerűség kedvéért $\bar{v} = 0$ feltevéssel élve –

$$\mathbb{P}(v, t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\gamma t}}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} \frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}}\right).$$

A kezdeti feltétel miatt ez egyben a $\mathbb{P}(v_0, 0|v, t)$ feltételes valószínűség kifejezése is. Az eloszlás átlaga $1/\gamma$ időskálán lecseng az origóhoz, és fokozatosan kiszélesedve átmegy a $\mathbb{P}_{\text{eq}}(v)$ Maxwell-eloszlásba.

Hasonlóképpen írhatjuk fel a Fokker–Planck-egyenletet a hely szerinti $\mathbb{P}(x, t)$ eloszlásra. Nemzérus átlagos elmozdulása csak külső erő hatására lehet a kolloid részecskének, és ilyenkor

$$\langle \Delta x \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} v(t') dt' \right\rangle \approx \Delta t \langle v \rangle = \Delta t \frac{F}{\gamma m}$$

elegendően hosszú idő után, vagyis ha $\Delta t \gg 1/\gamma$. Így

$$\alpha_1(x, t) = \frac{F}{\gamma m} = \mu F.$$

A másodfokú taghoz felhasználhatjuk az (5.31) eredményt, miszerint

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2D \left(\Delta t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma \Delta t}) \right).$$

Az 5.6. ábrán is látható, hogy kis Δt idő esetén az eltávolodás ballisztikus, így $\alpha_2 = 0$ adódna. Diffúziós dinamika tehát csak a $\Delta t \gamma \gg 1$ tartományban kapható, ott viszont

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2D\Delta t \quad \Rightarrow \quad \alpha_2(x, t) = 2D.$$

A hely szerinti eloszlásra vonatkozó Fokker–Planck-egyenlet tehát

$$\frac{\partial \mathbb{P}(x, t)}{\partial t} = -\mu F \frac{\partial \mathbb{P}(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \mathbb{P}(x, t)}{\partial x^2},$$

egy diffúziós egyenlet, a külső erőnek megfelelő eltolódással (drifttel). A valószínűségi eloszlásból $n(x, t) = N \cdot \mathbb{P}(x, t)$ definícióval megkapjuk N kolloid részecske sűrűségére a

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\mu F \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

diffúziós egyenletet, ahol az (5.32) Einstein-összefüggés értelmében $\mu = \frac{D}{k_B T}$.

5.4.2. A folyamatok iránya

Egyensúlyi eloszlások

Az (5.37) vezéregyenlet szerint

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x', t) = \int (\mathbb{P}(x, t) w_t(x \rightarrow x') - \mathbb{P}(x', t) w_t(x' \rightarrow x)) dx.$$

Ha az x általános koordináta diszkrét értékeket vehet csak fel (például zárt rendszer energiaszintjei, települések lakói, rácson diffundáló részecske, Ising-spinek konfigurációja esetén), akkor a

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}_m(t) = \sum_n (\mathbb{P}_n(t) w_{nm}(t) - \mathbb{P}_m(t) w_{mn}(t))$$

diszkrét alakot érdemes használni. Mindazonáltal a folytonos formula általánosabb, hiszen $\mathbb{P}(x, t)$ -t disztribúciókra kiterjesztve érvényes marad diszkrét esetben is.

A w átmeneti ráta általában időfüggő is lehet. Ha azonban időben állandó, akkor a vezéregyenletet kielégítő $\mathbb{P}(x, t)$ eloszlásokhoz létezik stacionárius $\mathbb{P}_{\text{stac}}(x)$ eloszlás, amellyel

$$\mathbb{P}(x, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \mathbb{P}_{\text{stac}}(x).$$

Ha a sztochasztikus folyamat ergodikus is, akkor $\mathbb{P}_{\text{stac}}(x) \equiv \mathbb{P}_{\text{eq}}(x)$ egyértelmű (amennyiben létezik). Nem ergodikus esetben, pl. ha az átmeneti valószínűségek szétcsatolt részekre osztják az állapotteret, vagyis ha az átmeneti valószínűségek szerint nem összefüggő az állapotter, különböző stacionárius eloszlásokat kapunk attól függően, hogy a fázistér melyik szegletéből indítjuk a folyamatunkat. Az ergodicitás épp azzal áll összefüggésben, hogy a kezdeti feltételek hatása idővel eltűnik, és tetszőleges kezdeti feltételből ugyanabba az egyensúlyi eloszlásba tart a rendszer. Egy folytonos idejű Markov-folyamat ergodikus, ha bármelyik két állapot összeköthető nemzérus w_{nm} átmenetek láncolatával.

Tekintsük az Ising-modellt a termodinamikai limeszben és tételezzünk fel lokális spin-dinamikát! Ilyenkor a külső tér nélküli rendszer magas hőmérsékleten ergodikus, alacsony hőmérsékleten azonban a két, szimmetriasértéssel nyert makroállapot között végtelen magas szabadenergia-gát van. Ez a dinamika nyelvén azt jelenti, hogy az egyik szimmetriasértő állapotból a másik nem érhető el, vagyis a rendszer nem ergodikus. Azonban ugyanahhoz a szimmetriasértő makroállapothoz tartozó mikroállapotok már elérhetők egymásból: ezen a megszorított állapotterén a rendszer már ergodikus. Véges Ising-rendszer a kritikus pont alatt is ergodikus, de makroszkopikus méreteknél az egyik szimmetriasértő állapotból a másikba átvezető utak valószínűsége olyan kicsi, hogy az esemény nem figyelhető meg. Kis rendszerek szimulációjánál (lásd Monte-Carlo-módszerek) már megfigyelhető a két állapot közötti átmenet, amire átlagképzéskor figyelni kell.

Jelölje a továbbiakban x egy makrorendszer mikroállapotait! Zárt rendszer esetén feltehetjük az átmeneti ráta

$$w(x \rightarrow x') = w(x' \rightarrow x) \propto \delta(E_x - E_{x'})$$

szimmetriáját. Ez lényegében a mikroszkopikus reverzibilitás, ami például a Fermi-féle aranyszabályban is kifejezésre jut, miszerint a μ, ν állapotok közti átmeneti ráta

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu),$$

ahol $V_{\mu\nu}$ a perturbáló potenciál mátrixeleme. Ezt felhasználva a vezéregyenlet a

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x', t) = \int (\mathbb{P}(x, t) - \mathbb{P}(x', t)) w(x' \rightarrow x) dx$$

alakra egyszerűsödik, ahol az integrálás a zárt rendszer feltétele által megengedett állapotokra történik. Mivel ezen állapotok közt $w(x' \rightarrow x) > 0$, az egyensúlyi (tehát stacionárius) eloszlás

$$\mathbb{P}_{\text{eq}}(x') = \mathbb{P}_{\text{eq}}(x) = \text{const.} = \frac{1}{\Omega},$$

vagyis a mikroszkopikus reverzibilitásból és ergodicitásból következik az egyenlő valószínűségek elve!

Vegyük most egy zárt rendszer alrendszerét, és az azzal termikus kapcsolatban álló, annál jóval nagyobb K környezetet! Ezek pillanatnyi energiáira

$$E_x + E_\alpha^K = E_0,$$

ahol a zárt rendszer E_0 teljes energiája állandó. A zárt rendszert jellemző $w(x, \alpha; x', \beta)$ átmeneti ráta csak akkor lehet nullától különböző, ha

$$E_x + E_\alpha^K = E_{x'} + E_\beta^K.$$

A teljes rendszer zártsága miatt a két alrendszer együttes eloszlására

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, \alpha, t) = \iint w(x, \alpha; x', \beta) [\mathbb{P}(x', \beta, t) - \mathbb{P}(x, \alpha, t)] dx' d\beta. \quad (5.39)$$

Az alrendszer leírásához a

$$\mathbb{P}(x, t) = \int \mathbb{P}(x, \alpha_x, t) d\alpha_x$$

marginális eloszlást keressük, olyan α_x -ekre, hogy $E_{\alpha_x}^K = E_0 - E_x$. A környezet (a hőtar-tály) sokkal nagyobb, mint a vizsgált alrendszer, ezért feltehetjük, hogy közel egyensúly-ban marad, függetlenül a kisebb rendszer állapotától. Ezzel a feltevéssel adott x esetén minden $E_{\alpha_x}^K$ energiájú állapot valószínűsége azonos, és így

$$\mathbb{P}(x, \alpha_x, t) = \mathbb{P}(x, t) \frac{1}{\Omega_K(E_0 - E_x)}.$$

Beírva ezt az (5.39) vezéregyenletbe, majd kiintegrálva α_x szerint,

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, t) = \int w(x, \alpha_x; x', \beta_{x'}) \left[\mathbb{P}(x', t) \frac{1}{\Omega_K(E_0 - E_{x'})} - \mathbb{P}(x, t) \frac{1}{\Omega_K(E_0 - E_x)} \right] d\beta_{x'} dx' d\alpha_x.$$

Definiálva a

$$w(x \rightarrow x') = \int w(x, \alpha_x; x', \beta_{x'}) \frac{1}{\Omega_K(E_0 - E_x)} d\beta_{x'} d\alpha_x$$

időegységre vonatkoztatott átmeneti valószínűségeket, formálisan egy vezéregyenletet ka-punk a vizsgált alrendszerre nézve:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{P}(x, t) = \int [\mathbb{P}(x', t) w(x' \rightarrow x) - \mathbb{P}(x, t) w(x \rightarrow x')] dx'.$$

Az egyensúlyi eloszlásra adódó feltétel

$$\frac{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x')}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} = \frac{w(x \rightarrow x')}{w(x' \rightarrow x)} = \frac{\Omega_K(E_0 - E_{x'})}{\Omega_K(E_0 - E_x)} = e^{-\frac{E_{x'} - E_x}{k_B T}},$$

ahol az utolsó lépésben a kanonikus eloszlás bevezetésénél (lásd az [1.5.1.](#) fejezetet) tett megfontolásokat alkalmaztuk. Átrendezéssel a részletes egyensúly

$$\mathbb{P}_{\text{eq}}(x) w(x \rightarrow x') = \mathbb{P}_{\text{eq}}(x') w(x' \rightarrow x) \quad (5.40)$$

kifejezését is megkapjuk. Triviálisan látszik, hogy

$$\mathbb{P}_{\text{eq}}(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_x}$$

egy stacionárius eloszlás. Kérdés, hogy vajon egyértelmű-e.

H-tétel

Egy $\mathbb{P}(x, t)$ eloszláshoz definiáljuk a

$$H = \int \mathbb{P}(x, t) \ln \frac{\mathbb{P}(x, t)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} dx$$

mennyiséget! Átalakítva

$$H = \int \mathbb{P}(x, t) \left(\ln \frac{\mathbb{P}(x, t)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} + \frac{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)}{\mathbb{P}(x, t)} - 1 \right) dx,$$

ahol csak hozzáadtunk és kivontunk 1-et H -ból. A

$$-\ln y \geq 1 - y \quad (\forall y > 0)$$

egyenlőtlenség miatt H integrandusa nemnegatív, és csak ott nulla, ahol a két eloszlás megegyezik. Maga H is tehát nemnegatív, és $H = 0$ pontosan akkor áll fenn, ha $\mathbb{P}(x, t) = \mathbb{P}_{\text{eq}}(x)$ (majdnem minden) x -re. Ebből következik, hogy H -nak globális minimuma van az egyensúlyi eloszlásnál.

Ennél sokkal többet is mondhatunk. H időderiváltja

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial \mathbb{P}(x, t)}{\partial t} \ln \frac{\mathbb{P}(x, t)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} dx + \int \mathbb{P}_{\text{eq}}(x) \frac{\partial}{\partial t} \ln \frac{\mathbb{P}(x, t)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} dx,$$

ahol a második tag $\mathbb{P}(x, t)$ normáltsága miatt zérus, az első tagba pedig beírhatjuk az [\(5.37\)](#) vezéregyenletet:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \iint \ln \frac{\mathbb{P}(x, t)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} [\mathbb{P}(x', t) w(x' \rightarrow x) - \mathbb{P}(x, t) w(x \rightarrow x')] dx' dx = A \\ &= \iint \ln \frac{\mathbb{P}(x', t)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x')} [\mathbb{P}(x, t) w(x \rightarrow x') - \mathbb{P}(x', t) w(x' \rightarrow x)] dx dx' = B. \end{aligned}$$

Itt a két formula csak egy változócsereben különbözik. A kétféle felírást vegyítve viszont

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \frac{1}{2} (A + B) \\ &= \frac{1}{2} \iint \ln \left(\frac{\mathbb{P}(x, t) \mathbb{P}_{\text{eq}}(x')}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x) \mathbb{P}(x', t)} \right) [\mathbb{P}(x', t) w(x' \rightarrow x) - \mathbb{P}(x, t) w(x \rightarrow x')] dx' dx.\end{aligned}$$

Végül, kiemelve a szögletes zárójel első tagját és felhasználva a részletes egyensúly (5.40)-es alakját,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint \ln \left(\frac{\mathbb{P}(x, t) \mathbb{P}_{\text{eq}}(x')}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x) \mathbb{P}(x', t)} \right) \mathbb{P}(x', t) w(x' \rightarrow x) \left[1 - \frac{\mathbb{P}(x, t) \mathbb{P}_{\text{eq}}(x')}{\mathbb{P}(x', t) \mathbb{P}_{\text{eq}}(x)} \right] dx' dx.$$

Tekintve, hogy az eloszlások és átmeneti ráták nemnegatívak, továbbá fennáll az

$$\ln y (1 - y) \leq 0$$

egyenlőtlenség minden pozitív y -ra, ezért

$$\frac{dH}{dt} \leq 0,$$

és egyenlőség pontosan akkor áll fenn, ha

$$\frac{\mathbb{P}(x, t)}{\mathbb{P}(x', t)} = \frac{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x)}{\mathbb{P}_{\text{eq}}(x')}$$

minden olyan x, x' -re, melyekre $w(x \rightarrow x') > 0$. Ez az eredmény a *H-tétel*. Következményeképp egy ergodikus rendszerben a stacionárius eloszlás nem csak létezik, de egyértelmű és stabil.

Kapcsolat az entrópiával

A látszólag önkényesen bevezetett H segédmenyiség valójában mély fizikai jelentéssel bír. Gondoljuk például meg, hogy zárt rendszerben az egyensúlyi eloszlás

$$\mathbb{P}_{\text{eq}}(x) = \frac{1}{\Omega(E)}.$$

Ilyenkor

$$0 \leq H = \int \mathbb{P}(x, t) \ln \mathbb{P}(x, t) dx - \underbrace{\int \mathbb{P}(x, t) \ln \frac{1}{\Omega(E)} dx}_{-\frac{S_{\text{eq}}}{k_B}},$$

amiből átrendezéssel adódik

$$S_{\text{eq}} \geq -k_B \int \mathbb{P}(x, t) \ln \mathbb{P}(x, t) dx \equiv S(t)$$

az $S(t)$ *nemegyensúlyi entrópia* természetes definíciójával. Zárt rendszerben tehát H a rendszer entrópiájának hiánya az egyensúlyihoz képest, és a H-tétel értelmében ez az idővel monoton csökken, miközben az entrópia az egyensúlyi maximumhoz tart. Az eloszlás eközben konvergál az egyensúlyi statisztikus fizika által meghatározott egyensúlyi eloszláshoz, ennek időbeli lefutását pedig a vezéregyenlet írja le.

Hőtartállyal kapcsolatban álló (kanonikus) rendszer esetén az egyensúlyi eloszlás

$$\mathbb{P}_{\text{eq}}(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_x} = e^{-\beta E_x + \beta F_{\text{eq}}}.$$

Ilyen rendszerben

$$0 \leq H = \int \mathbb{P}(x, t) \ln \mathbb{P}(x, t) dx - \int \mathbb{P}(x, t) [-\beta E_x + \beta F_{\text{eq}}] dx,$$

amiből átrendezéssel, az entrópia definíciójával

$$F_{\text{eq}} \leq \overline{E}(t) - TS(t) \equiv F(t)$$

adódik, $F(t)$ a *nemegyensúlyi szabadenergia*. A H-tétel szerint a szabadenergia egyensúlyban minimális, és nemegyensúlyi állapotból indítva $F(t)$ monoton csökken az egyensúlyi értékhez. Hasonlóan lehet a további időfüggő potenciálokat (pl. $G(t)$ -t, $\Phi(t)$ -t) definiálni, és az egyensúlyi szélsőértékhez tartásukat megmutatni.

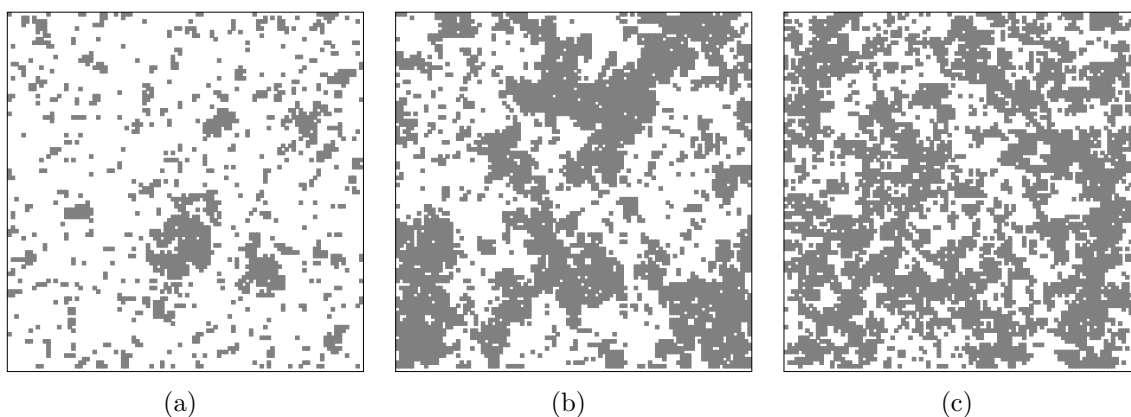
Monte-Carlo-szimuláció

Láttuk, hogy ha egy Markov-folyamat átmeneti rátáira teljesül a részletes egyensúly

$$\frac{w(x \rightarrow x')}{w(x' \rightarrow x)} = e^{-\frac{E_{x'} - E_x}{k_B T}}$$

feltétele, akkor a vezéregyenlet megoldása tart az egyensúlyi kanonikus eloszláshoz. Ezt a tulajdonságot használjuk fel a *Monte-Carlo-szimulációnál*. Az elv a következő: definiálunk egy Markov-folyamatot a részletes egyensúly elvének megfelelő átmeneti valószínűségekkel. Valamilyen kezdeti feltételből az átmeneti valószínűségek szerint egymás után konfigurációkat generálunk. Az így létrehozott konfigurációk sorrendje egy (mesterséges) t_{MC} időt definiál. Elegendően hosszú idő után a rendszer egyensúlyba kerül, termalizálódik. Ezután a t_{MC} -re vett időátlagot lehet a mennyiségek egyensúlyi átlagával azonosítani.

A véletlen számok sorozatos felhasználásával működő algoritmusokat *Monte-Carlo-módszereknek* nevezzük. A részletes egyensúly és ergodicitás feltétele még nagy teret enged a szimuláció dinamikájának rögzítésére. A diszkrét idejű folyamatok vizsgálatára használt egyik legegyszerűbb és legelterjedtebb módszer a *Metropolis-algoritmus*.¹¹ A módszer dinamikájának elemi lépései a rendszer minden konfigurációjához hozzárendelik egy másik konfigurációját. Ezen elemi lépéseknek ergodikusnak kell lenniük, vagyis segítségükkel a teljes konfigurációs teret be kell tudni járni. Például Ising-modell esetén elemi lépés egy véletlenszerűen kiválasztott spin megfordítása. Ezzel az elemi lépéssel nyilvánvalóan ergodikus dinamikát definiálunk, hiszen ilyen spinforgatások egymásutánjával bármelyik mikroállapotból (vagyis konfigurációból) bármelyik másikba eljuthatunk.



5.8. ábra. Az Ising-modell Monte-Carlo-szimulációjából származó spinkonfiguráció (a) a kritikus hőmérséklet alatt (b) a kritikus hőmérsékleten (c) a kritikus hőmérséklet felett

A részletes egyensúly tiszteletben tartásához a véletlenszerűen kiválasztott spin állapotát csak megfelelő, konfigurációfüggő valószínűséggel változtatjuk meg. A Metropolis-algoritmus előírása szerint meg kell vizsgálnunk a kiválasztott spin megfordításával járó ΔE energiaváltozást, és ha az negatív, akkor megfordítjuk a spint, ha pedig pozitív, akkor csak $e^{-\beta\Delta E}$ valószínűséggel fordítjuk meg. Könnyen beláthatjuk, hogy az így definiált átmenetmátrix részletesen kiegyensúlyozott. Ha ugyanis x' a kiválasztott spin állásától függően az alacsonyabb energiájú konfiguráció, x pedig a magasabb, akkor

$$w_{x \rightarrow x'} = 1, \\ w_{x' \rightarrow x} = e^{-\beta\Delta E_{x' \rightarrow x}} = e^{-\beta(E_x - E_{x'})}.$$

¹¹Gyakran MR^2T^2 -algoritmusnak is nevezik a módszert, ugyanis Nicholas Metropolis mellett a Rosenbluth és Teller házaspárok voltak a szerzői annak az 1953-as cikknek, amelyben először publikálták.

Az eljárás tehát a következő: adott konfigurációnál az elemi lépéssel kiválasztjuk a lehetséges következő konfigurációt. A megfelelő átmeneti valószínűséget összehasonlítjuk egy $r \in (0, 1)$, egyenletes eloszlásból függetlenül generált véletlen számmal. Ha az átmeneti valószínűség nagyobb mint r , megvalósítjuk a lépést, különben elvetjük. Ezután új lépést próbálunk tenni.

Természetesen az Ising-modell szimulációjánál nem érdemes mindig újraszámolni az energiát, hiszen pl. a kétdimenziós négyzetrács esetében egy spin megfordításakor külső tér nélkül 5, külső térrel 10 különböző energiakülönbség léphet fel, amit előre kiszámítva mindig le lehet hívni. A Metropolis-algoritmus segítségével a konfigurációtól függő mennyiségek (energia, mágnesezettség) közvetlenül számíthatók, de az olyan, eredendően termodinamikai mennyiségek, mint az entrópia vagy a szabadenergia meghatározásához már bonyolultabb út vezet. Adott csatolási erősség mellett megfigyelhető, ahogy a hőmérséklet növekedtével szétszilárdodik a kölcsönhatási energiát minimalizáló rendezett konfiguráció, ami a Boltzmann-féle rendeződési elv képszerű illusztrációját adja (vö. 5.8. ábra). Hőmérséklet Megjegyezzük, hogy a Monte-Carlo-módszereket az anyagtudománytól a nagyenergiás fizikáig széles körben alkalmazzák.

5.4.3. Boltzmann-egyenlet

Egy N -részecskés klasszikus mechanikai rendszerben a formális $\mathbb{P}(x, t)$ eloszlás kézenfekvően az a $\mathbb{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N; t)$ sűrűségfüggvény, ami a rendszer $6N$ -dimenziós fázistérbeli eloszlását jellemzi. Elképzelhető, hogy a valószínűségi leírásban csökkenteni lehet a szabadsági fokok számát, miközben a markovi jelleg megmarad.

Ritka gázokban kézenfekvő definiálni az $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ függvényt, ami lényegében a részecskék előfordulásának valószínűség-sűrűsége a hatdimenziós egyrészecske-fázistérben, de nem 1-re, hanem a részecskék N számára normálva. Vagyis $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p d^3r$ azon részecskék száma, amelyeknek impulzusa a \mathbf{p} körüli d^3p , helye pedig az \mathbf{r} körüli d^3r térfogatban van. Ennek megfelelően

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p = n(\mathbf{r}, t),$$

$$\iint f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p d^3r = N.$$

Egyensúlyban

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \propto e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right)},$$

ahol $V(\mathbf{r})$ például egy doboz potenciálja. Ha az $f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t)$ függvény teljes idő szerinti deriváltját tekintjük, vagyis a szubsztanciális deriváltját,

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} f \frac{\mathbf{p}}{m} + \nabla_{\mathbf{p}} f (-\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r})),$$

amennyiben az atomokra ható erőben csak a külső potenciál

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}_{\text{ext}} = -\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r})$$

járulékát vesszük figyelembe. Valójában a gáz atomjai általában egymással is ütköznek, amit a

$$\frac{Df}{Dt} = \Gamma[f]$$

Boltzmann-egyenlet forrástagjában, a $\Gamma[f]$ *ütközési tagban* (vagy ütközési integrálban) vehetünk figyelembe. Az ütközési tagra tett feltevésekkel modellezhetjük a különféle rendszerek viselkedését.

Ritka gázban jó közelítéssel csak a kétrészecske-ütközések számítanak, mert három részecske egyidejű találkozása elhanyagolható eséllyel következik csak be. Ezek olyan ütközési folyamatok, ahol a bejövő $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ impulzusú részecskék $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ impulzussal távoznak. Az impulzus- és enegiamegmaradás értelmében

$$\begin{aligned}\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 &= \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2, \\ p_1^2 + p_2^2 &= p_1'^2 + p_2'^2.\end{aligned}$$

Relatív koordinátákra áttérve az ütközési probléma leírható úgy, mint egy részecske klasszikus mechanikai szóródása rögzített potenciálon. A potenciál ismeretében kiszámítható a $w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$ időegységre jutó átmeneti valószínűség. Reverzibilis dinamika és gömbszimmetrikus potenciál esetén

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) = w(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rightarrow \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \equiv w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2).$$

Ha az egyes ütközéseket függetlennek tételezzük fel egymástól, akkor az ütközési tag kis dt időintervallum alatti járulékából

$$\frac{Df(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)}{Dt} = \int w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) [f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2; t) - f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; t)] d^3p'_1 d^3p_2 d^3p'_2.$$

Az úgynevezett *molekuláris káosz* feltételezése (más néven *Stosszahlansatz*) szerint nem csak az ütközések függetlenségét tesszük fel, hanem a részecskék elhelyezkedésének korrelációit is elhanyagoljuk, vagyis a kétrészecskés eloszlást az egyrészecskések szorzataként írjuk fel,

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) \approx f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t).$$

Ezzel a feltevéssel a Boltzmann-egyenlet alakja

$$\frac{Df}{Dt} = \int w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)] d^3p'_1 d^3p_2 d^3p'_2.$$

A vezéregyenlethez hasonlóan ez is egy integro-differenciálegyenlet, amelyben egy be- és egy kiszóródási tag van hatással a részecskék eloszlására. Erre az egyenletre is be lehet látni a H-tételt (valójában Boltzmann erre vezette le), így az entrópia növekedését ez az egyenlet is tükrözi. A reverzibilis mikroszkopikus dinamikáról az irreverzibilis dinamikára való áttérés döntő lépése a molekuláris káosz beépítése volt.

5.4.4. Entrópiánövekedés

Az 1.2.1. fejezetben láttuk, hogy a klasszikus mechanikában a fázistérbeli sűrűség összenyomhatatlan folyadék módjára áramlik. A Liouville-tétel szerint egy adott fázistérfogat az időfejlődés során állandó térfogatú marad, de annak alakja rendkívül bonyolulttá válhat, ami a fázistérbeli pontok intenzív keveredéséhez vezet. A Liouville-tétel miatt a ρ fázistérbeli sűrűségből számolható

$$\sigma(t) = -k_B \int \rho(t) \ln \rho(t) d^s p d^s q = -k_B \langle \ln \rho \rangle$$

információs entrópia időben állandó. Ha tehát nemegyensúlyi állapotból indulunk, aminek megfelel a fenti nemegyensúlyi információs entrópia, akkor az nem fog növekedni, ha a zárt rendszert fejlődni hagyjuk a mozgásegyenleteknek megfelelően. Ez egyrészt érthető, hiszen a dinamika nem változtatja meg az információ mértékét, másrészt láttuk, hogy a vezéregyenletes leírásban az időfüggő entrópia addig növekszik, amíg a H-tétel által meghatározott egyensúlyi értéket el nem éri:¹²

$$S_{\text{eq}} = k_B \ln \Omega(E).$$

Mitől nő tehát az entrópia? A rendszerre vonatkozó ismereteink hiányosak. A környezettel való kölcsönhatás nem küszöbölhető ki teljesen, és méréskor nem érhető el minden információ tetszőleges pontossággal. Ez az úgynevezett *durvaszemcsés leírás*sal modellezhető. Osszuk fel a zárt rendszer által elfoglalt δE energiasávnak megfelelő fázisfelületet cellákra! A λ indexű cella térfogata

$$\Omega_\lambda = \int_\lambda d^s p d^s q.$$

A durvaszemcsés leírás lényege, hogy az eloszlást megszorítjuk ezekre a cellákra úgy, hogy egy-egy cellán az eloszlás már egyenletes,

$$\rho(q, p)|_{(q, p) \in \lambda} = \rho_\lambda(q, p) = P_\lambda \equiv \frac{1}{\Omega_\lambda} \int_\lambda \rho(q, p) d^s p d^s q.$$

¹²Ezek a megfontolások a kvantummechanikában is érvényesek, ahol a sűrűségoperátorral és a Neumann-egyenlettel kell számolni.

Egy cella mérete tehát a méréseinknek megfelelő felbontásnak felel meg. Ezt a hiányos eloszlást jellemzi a *durvaszemcsés* (angolul coarse-grained) *entrópia*,

$$S_{\text{cg}} = -k_B \sum_{\lambda} (P_{\lambda} \ln P_{\lambda}) \Omega_{\lambda} = -k_B \sum_{\lambda} \int \rho_{\lambda} \ln \rho_{\lambda} d^s p d^s q.$$

A mikrokanonikus eloszlásban $P_{\lambda} = 1/\Omega(E)$ egyenletes, általános eloszlásra pedig

$$S_{\text{cg}} \leq k_B \ln \Omega(E).$$

Induljunk ki egy olyan $\rho(0)$ kezdeti sűrűségből, amely egyenletes egyetlen durvaszemcsés cellán, vagyis $P_{\lambda} = \rho(0)$ egyetlen λ cellára, a többire pedig $P_{\lambda} = 0$. A durvaszemcsés entrópia kezdetben

$$S_{\text{cg}}(0) = -k_B \int \rho(0) \ln \rho(0) d^s p d^s q = -k_B \int \rho(t) \ln \rho(t) d^s p d^s q,$$

ahol a második egyenlőség a Liouville-tétel következménye. Az időfejlődés során azonban a sűrűség kiáramlik a kezdeti cellából, ezért a durvaszemcsés $S_{\text{cg}}(t)$ entrópia időfüggő lesz! Az értéke t időpillanatban

$$S_{\text{cg}}(t) = -k_B \sum_{\lambda} (P_{\lambda}(t) \ln P_{\lambda}(t)) \Omega_{\lambda} = -k_B \sum_{\lambda} \ln P_{\lambda}(t) \int \rho(t) d^s p d^s q,$$

aminek eltérése a kezdeti értéktől

$$S_{\text{cg}}(t) - S_{\text{cg}}(0) = k_B \sum_{\lambda} \int [\rho(t) \ln \rho(t) - \rho(t) \ln P_{\lambda}(t)] d^s p d^s q.$$

Kihasználva a P_{λ} átlag definíciójából következő

$$\int_{\lambda} P_{\lambda} d^s p d^s q = \int_{\lambda} \left(\frac{1}{\Omega_{\lambda}} \int \rho(q', p') d^s p' d^s q' \right) d^s p d^s q = \int_{\lambda} \rho(q, p) d^s p d^s q$$

összefüggést, bővíthetjük az entrópia növekményének integrandusát,

$$S_{\text{cg}}(t) - S_{\text{cg}}(0) = k_B \sum_{\lambda} \int \rho(t) \left[\ln \frac{\rho(t)}{P_{\lambda}(t)} - 1 + \frac{P_{\lambda}(t)}{\rho(t)} \right] d^s p d^s q,$$

ami ismét $-\ln y - 1 + y \geq 0$ alakú. Így

$$k_B \ln \Omega \geq S_{\text{cg}}(t) \geq S_{\text{cg}}(0),$$

vagyis a durvaszemcsés entrópia növekszik. Az információs entrópia állandósága egy olyan „mindentudó” megfigyelő ismereteire vonatkozik, aki minden egyes fázispont trajektóriáját pontosan követni tudja, dacára annak, hogy a fázisfelület alakja idővel fraktál-szerűen bonyolulttá válik. A valódi, makroszkopikus mérések leírására a durvaszemcsés leírás a megfelelő.

Egy-egy fáziscellán belül a dinamika által meghatározott, finomszemcsés sűrűség igen sokféle értéket vesz fel. A kezdeti fázistérfogat ergodikus rendszerben behálózza az egész fázisteret, így idővel P_λ egyenletessé válik, és a durvaszemcsés entrópia konvergál a mikrokanonikus (maximális) entrópiához. Az irreverzibilitás az időfejlődés során elkerülhetetlen információvesztéssel kapcsolatos, ami mögött a környezettel való – akármilyen kicsiny – kölcsönhatások és a mérések pontosságának elvi határai rejlenek. Az információvesztés következtében a valószínűségi leírás válik szükségessé – ennek megtestesítője a vezéregyenlet, amiből a H-tétel következik.

Tárgymutató

- összegszabály, 187
- ütközési integrál, 209
- ütközési tag, 209
- állapot
 - kevert, 15, 18
 - tiszta, 14, 18
- állapotösszeg
 - kanonikus, 46
 - nagykanonikus, 63
 - TPN-, 67
- állapotegyenlet
 - ideális gázé, 60
- állapotsűrűség, 22
- állapotszám, 21
- általánosított binomiális tétel, 94
- árnyákolási hossz, 128
- átlagtér, 148
- átlagtér-elmélet, 147
- átlagtér-közelítés, 147
- adiabatikus bekapcsolás, 177
- adiabatikus lemágnesezés, 44
- alrendszer, 5
- betöltési szám, 82
- Bethe–Sommerfeld-sorfejtés, 93
- blokktranszformáció, *lásd* Kadanoff-transzformáció
- Bohr-magneton, 145
- Boltzmann-összefüggés, 27
- Boltzmann-állandó, 27
- Boltzmann-egyenlet, 209
- Boltzmann-féle rendeződési elv, 134
- Bose–Einstein-kondenzáció, 98
- Bose–Einstein-statisztika, 83
- Bose-függvény, 83
- Bose-gáz, 96
- Brown-mozgás, 189
- Chapman–Kolmogorov-egyenlet, 196
- Clausius–Clapeyron-egyenlet, 137
- Curie–Weiss-törvény, 150
- Curie-hőmérséklet, 143
- Debye–Hückel-elmélet, 127
- Debye-frekvencia, 116
- Debye-hőmérséklet, 116
- Debye-modell, 116
- dielektromos szuszceptibilitás, 184
- diffúziós együttható, 189
- diffúziós egyenlet, 189
- dinamikai mátrix, 113
- dinamikus szuszceptibilitás, *lásd* komplex admittancia
- disszipatív válasz, 179
- durvaszemcsés leírás, 210
- effektív tömeg, 112
- egyenlő valószínűségek elve, 11, 26, 46, 202
- egyensúly, 4
 - lokális, 5
 - részleges, *lásd* lokális
 - részletes, 11, 84, 204
 - termikus, 28
 - termodinamikai, 4, 38
- egyrészecske-állapotsűrűség, 86
- Ehrenfest-féle osztályozás, *lásd* fázisátalakulások osztályozása

Einstein-összefüggés, 194
 Einstein-módszer, 72
 ekvipartíció, 54, 55, 117, 129
 elektromos szigetelő, 185
 elektromos vezető, 185
 elektrosztatikus árnyékolás, 127
 eloszlás
 kanonikus, 46
 mikrokanonikus, 27
 nagykanonikus, 63
 entrópia
 durvaszemcsés, 211
 információs, 68, 210
 Neumann-, 70
 nyílt rendszeré, 50
 Shannon-, 68
 statisztikus fizikai, 27
 entrópiánövekedés elve, 33
 entrópiaprodukció, 170
 ergodicitás, 6, 20, 202

 fázisátalakulás, 135, 151
 elsőrendű, 135
 másodrendű, 135
 fázisátalakulások osztályozása, 135
 fáziscella, 7
 fázisdiagram, 135
 fázistér, 6
 főérték disztribúció, 179
 fehér zaj, 192
 Fermi-
 energia, 91
 felület, 91
 hőmérséklet, 91
 hullámhossz, 91
 hullámszám, 91
 impulzus, 91
 Fermi–Dirac-statisztika, 83
 Fermi-aranyszabály, 20, 202
 Fermi-függvény, 83
 Fermi-folyadék, 109

 Fermi-gáz
 degenerált, 93
 Fermi-sebesség, 111
 ferromágneses kölcsönhatás, 147
 Fick-törvény, 189
 Fischer-skálatörvény, 159
 fluktuáció-disszipáció tétel, 181
 második, 194
 Fokker–Planck-egyenlet, 198, 200
 fonon, 108, 112, 114
 foton, 101
 fugacitás, 106
 fundamentális egyenlet, 41, 60

 Gibbs–Duhem-reláció, 42
 Gibbs-potenciál, *lásd* szabadentalpia
 Green-függvény, 189

 H-tétel, 205
 hármas pont, 135
 hődiffúziós együttható, 172
 hőkapacitás, 32
 fermionoké, 95
 hőmérséklet, 27, 28, 31
 negatív, 34
 hőmérsékleti sugárzás, 101
 hővezetési egyenlet, 189
 harmonikus közelítés, 113
 Hilbert-transzformált, 180
 hiperskála-törvény, 160
 homogén függvény, 156

 időskálák szétválása, 4
 ideális gáz, 23, 81
 intenzív mennyiségek fluktuációi, 73
 inverz hőmérséklet, 46
 inverz populáció, 35
 irreverzibilitás, 10, 201
 Ising-modell, 147

 kémiai potenciál, 37, 63
 kétfolyadék-modell, 120

Kadanoff-transzformáció, 159
 kaotikus rendszerek, 7
 kauzalitás, 175
 keresztteffektus, 76, 172
 klasszikus határeset, 88
 koegzisztencia-görbe, 136
 kollektív gerjesztés, 109
 komplex admittancia, 178
 kompresszibilitás, 64
 kompresszibilitási egyenlet, 78
 konjugált erő, 170
 konjugált intenzív mennyiség, 37
 kontinuitási egyenlet, 189
 koordinációs szám, 148
 korrelációs függvény, 75, 154, 165
 szimmetrizált, 167
 korrelációs hossz, 154
 korrespondencia, 52
 Kramers–Kronig-összefüggés, 180
 kritikus exponens, 143, 153
 kritikus felület, 163
 kritikus opaleszcencia, 154
 Kubo-formula, 177, 185
 kumuláns sorfejtés, 131
 kvázirészecske, 108
 kvantumkorrekciók, 89

 látens hő, 135
 λ -pont, 117
 λ -vonal, 118
 Langevin-egyenlet, 191, 199
 lineáris válasz
 klasszikus, 75
 kvantummechanikában, 175
 Liouville-egyenlet, 14
 Liouville-tétel, 12, 210

 második hang, 119, 121
 makroállapot, 5
 makrorendszer, 5
 Markov-folyamat, 195

 master-egyenlet, *lásd* vezéregyenlet
 maximális entrópia elve, 70
 Maxwell-eloszlás, 56, 57, 200
 Maxwell-relációk, 42
 mechanokalorikus hatás, 119
 megfelelő állapotok tétele, 139
 metastabilitás, 142
 Metropolis-algoritmus, 207
 mikroállapot, 5
 mikrorendszer, 5
 mikroszkopikus reverzibilitás, 10, 202
 mobilitás, 195
 molekuláris káosz, 209
 molekuláris tér, 148
 Monte-Carlo-módszer, 207
 Monte-Carlo-szimuláció, 206

 nagykanonikus potenciál, 63, 65
 Neumann-egyenlet, 19
 normál rendszer, 25
 nyomás, 37

 Onsager-féle reciprocitási törvény, 174
 Onsager-hipotézis, 173

 párkorrelációs függvény, 78
 paradoxon
 Loschmidt-féle, 11
 Zermelo-féle, 10
 partíciós függvény, *lásd* állapotösszeg
 Pauli-elv, 82, 134
 Peltier-effektus, 172
 Peltier-együttható, 173
 permittivitás, 185
 Planck-féle sugárzási törvény, 102

 Rayleigh–Jeans-törvény, 103
 redukált hőmérséklet, 156
 regressziós hipotézis, 173
 relaxációs idő, 186, 188
 remanens mágnesezettség, 143, 150
 rendparaméter, 152

rendszer, 5
 zárt, *lásd* zárt rendszer
 renormálási csoporttranszformáció, 161
 Riemann-zeta, 105
 roton, 122
 roton-minimum, 122
 rugalmas válasz, 179
 Rushbrooke-skálatörvény, 158
 sűrűségoperátor, 17
 Seebeck-effektus, 172
 Seebeck-együttható, 173
 skálatörvény, 158
 sokaság
 Gibbs-, 9
 kanonikus, 44
 nagykanonikus, 62
 nemegyensúlyi, 169
 sokaságok ekvivalenciája, 48
 spektrális sűrűség, 102
 sztochasztikus folyamaté, 168, 193
 spindegeneráció, 86
 spinodál, 142
 Stefan–Boltzmann-törvény, 103
 Stirling-formula, 24
 Stosszahlansatz, *lásd* molekuláris káosz
 szökőkút-effektus, 120
 szórási szög, 79
 szórási vektor, 80
 szabadenergia, 49, 133
 mágneses, 145
 nemegyensúlyi, 206
 szabadentalpia, 67
 szerkezeti faktor, 78
 sztochasztikus differenciálegyenlet, 191
 sztochasztikus folyamat, 191
 szuperfolyékonyság, 118
 szuperkritikus gáz, 141
 szuszceptibilitás, 75
 mágneses, 143, 146
 termikus de Broglie-hullámhossz, 24, 89
 termikus sugárzás, *lásd* hőmérsékleti sugárzás
 termodinamikai limesz, 25
 termodinamikai szabadsági fok, 55
 termomechanikai hatás, 120
 Thomson-összefüggés, 173
 TPN-sokaság, 66
 transzportegyüttható, 170
 transzportegyenlet, 170
 ultrarelativisztikus gáz, 87
 univerzalitás, 140
 univerzalitási osztály, 155
 válaszfüggvény, 75, 175
 van der Waals–kölcsonhatás, 134
 van der Waals-egyenlet, 138
 redukált alak, 139
 vezéregyenlet, 197
 vezetőképesség, 184
 viriál, 129
 viriál sorfejtés, 130
 viriál-tétel, 130
 viszkoelaszticitás, 188
 Weiss-tér, 148
 Widom-skálatörvény, 158
 Wien-féle eltolódási törvény, 102
 Wiener–Hincsin-tétel, 169, 193
 zárt rendszer, 5