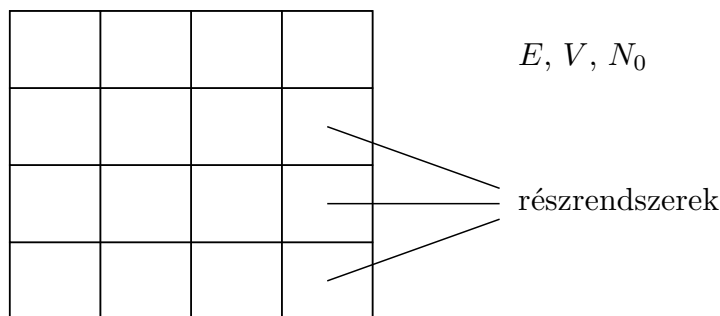


## I. BEVEZETÉS A STATISZTIKUS MÓDSZEREKBE

Ebben a fejezetben konkrét példán vizsgáljuk meg, hogy milyen jellegzetes tulajdonságai vannak a makroszkopikus testeknek statisztikus fizikai szempontból. A megoldás során megismerkedünk a fizika ezen területén használatos szemlélettel és módszerekkel. A módszerek pontos és általános megfogalmazására a következő fejezetekben kerül majd sor.

A példa, amely tulajdonképpen az egyik statisztikus fizikai alapfeladat, a következő: Írjuk le egy homogén, zárt, makroszkopikus rendszer viselkedését, ha azt már régen magára hagytuk, vagyis amikor beállt a termodinamikai egyensúly. Adott a teljes térfogat:  $V$ , az atomok (vagy molekulák) száma:  $N_0$ , és az egész rendszer összenergiája:  $E$ .

Általános esetben az atomok (vagy molekulák) nem függetlenek, közöttük erős kölcsönhatás is lehetséges, ami azonban rendszerint rövid hatótávolságú. Célszerű bevezetni olyan összetevőket, melyek közelítőleg függetlennek tekinthetők. Erősen kölcsönható rendszerben a következőképpen definiáljuk az ún. részrendszereket: a teljes rendszert nagyszámú,  $N$  darab olyan részre bontjuk, melyek sokkal kisebbek, mint a makroszkopikus test, de sokkal nagyobbak a mikroszkopikus méreteknél (pl. az atomi távolságoknál), s így még mindig nagyon sok részecskét tartalmaznak. Tipikus makroszkopikus méret az 1 cm, atomi méret a  $10^{-8}$  cm; a részrendszer jellemző mérete tehát lehet pl.  $10^{-4}$  cm.



Minden részrendszernek van saját belső energiája, mely a részrendszer térfogatával arányos, és van kölcsönhatási energiája a szomszédos részrendszerekkel. Az atomi kölcsönhatási távolság rövid hatótávolságú erők esetén jóval kisebb a részrendszer méreteinél, ezért a részrendszer kölcsönhatási energiája körülbelül a részrendszer felületével arányos. Atom méreteknél a részrendszer nagy, ezért a felület/térfogat viszony kicsi, s a felületi energia elhanyagolható az  $e_j$  belső energiához képest

( $j$  a részrendszer sorszáma). Ekkor igaz lesz, hogy

$$E = \sum_{j=1}^N e_j. \quad (\text{I.1})$$

A kifejezés nyilván egzakttá tehető, ha a teljes rendszer részecskeszáma és mérete a végtelenhez tart, miközben a sűrűség állandó marad, vagyis, ha  $V, N_0 \rightarrow \infty$  és  $N_0/V = \text{állandó}$ . Ilyenkor ugyanis a részrendszerek méretét is minden határon túl növelhetjük. Ezt a határátmenetet nevezzük *termodinamikai határesetnek*. (A makroszkopikus testek jó közelítéssel termodinamikai határesetben lévő rendszereknek tekinthetők.)

A teljes rendszerről föltettük, hogy termodinamikai egyensúlyban van, ezért a részrendszereknek is egyensúlyban kell lenniük. Nem szabad azonban elfelejteni, hogy az egyensúlyt éppen a részrendszerek kölcsönhatása miatt érte el a rendszer, hiszen ha nem lett volna kölcsönhatás, akkor minden a kiindulási állapotban maradt volna. Ezért tehát azt mondhatjuk, hogy a részrendszerek kölcsönhatása alapvető a termodinamikai egyensúly elérésben, de ha már beállt az egyensúly, akkor a kölcsönhatás elhanyagolható.

A részrendszerekről azt is föltehetjük, hogy számuk nagy. Ez makroszkopikus rendszereknél mindig teljesíthető. A feltevésre azért van szükség, hogy az alkalmazásra kerülő módszert, melyben lényeges, hogy  $N$  nagy legyen, használhassuk. Annak érdekében, hogy az alábbiakban bemutatandó egyszerű kombinatorikai megfontolással dolgozhassunk, tegyük föl azt is, hogy a részrendszerek egyformák. Bebizonyítható, hogy eredményeink ez utóbbi feltevéstől függetlenül is igazak.

Általánosan azt mondhatjuk, hogy a részrendszereknek négy lényeges tulajdonsággal kell rendelkezniük: megkülönböztethetőek, közelítőleg függetlenek (igaz rájuk (I.1)), egyformák és számuk nagyon nagy.

A teljes rendszernek csak néhány makroszkopikus paraméterét ismerjük ( $E, V, N_0$ ), ezért nagyon sok olyan különböző állapota lehet, mely teljesíti azt a megszorítást, hogy ezek az adatok ne változzanak. Az egyszerűség kedvéért legyenek a részrendszerek olyanok, hogy térfogatuk és a bennük lévő részecskék száma rögzített. Tegyük föl, hogy megszámoztuk egy részrendszer lehetséges állapotait úgy, hogy ezek energiájuk nemcsökkenő sorrendjében következnek egymás után. Az  $i$ -dik állapothoz az  $\varepsilon_i$  energia tartozik, és igaz az, hogy

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1} \dots$$

A részrendszerek is makroszkopikusak, tehát energianívóik sokszorososan degeneráltak, ezért ugyanaz az  $\varepsilon$  érték nagy számú különböző állapothoz tartozhat. A részrendszerek egyformák, ezért minden más részrendszer is csak ezekkel az energiaszintekkel rendelkezhet. Nyilván az is lehetséges, hogy az adott állapotban nemcsak egy részrendszer van, hanem több. Legyen az  $i$ -dik állapotban lévő részrendszerek száma  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ). A részrendszerek teljes száma,  $N$  azonban rögzített, ezért

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i. \quad (\text{I.2})$$

A teljes energia így is írható:

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i. \quad (\text{I.3})$$

Ezek után azt kérdezzük, mi a teljes rendszer állapotainak száma, ha előírjuk, hogy hány részrendszer van az egyes állapotokban, vagyis ha megadjuk az  $\{n_i\}$  halmazt. Jelöljük ezt a számot  $P(\{n_i\})$ -vel.

A részrendszerek megkülönböztethetők. Ezen azt értjük, hogy a teljes rendszer különböző állapotait kapjuk, ha két eltérő állapotban levő részrendszer állapotát megcseréljük (tehát más állapotot jelent pl. az, ha az 1. számú részrendszer az 1., a 2. számú a 2. állapotban van, és az, ha a 2. számú az 1. és az 1. számú a 2. állapotban). Nem kapunk azonban új állapotot, ha az azonos állapotban levő részrendszerek állapotait cseréljük meg. Ezért:

$$P(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}, \quad \sum_i n_i = N. \quad (\text{I.4})$$

Könnyen megadható annak valószínűsége is, hogy az adott  $\{n_i\}$  állapotrendszer valósuljon meg. Jelölje e valószínűséget  $\rho(\{n_i\})$ . Az összes állapotok száma:

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots P(\{n_i\}) \equiv \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\}), \quad \sum_i n_i = N. \quad (\text{I.5})$$

Rögzített  $\{n_i\}$  esetén nyilván minden elrendeződés egyforma eséllyel jön létre, ezért a keresett valószínűség:

$$\rho(\{n_i\}) = \frac{P(\{n_i\})}{\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\})}. \quad (\text{I.6})$$

A következő lépés a *legvalószínűbb eloszlás* meghatározása lesz. Ezt (I.6) szerint akkor kapjuk, ha megadjuk, mely  $\{\tilde{n}_i\}$ -re maximális  $P(\{n_i\})$ . Az  $\{\tilde{n}_i\}$  halmazt nevezzük  $\{n_i\}$  legvalószínűbb értékének. Látni fogjuk, hogy az  $\tilde{n}_i$  értékek nagyok lesznek. Ezt most egyelőre fölteszük, és később igazoljuk a feltevés jogosságát. Kényelmesebb, ha  $P(\{n_i\})$  logaritmusának keressük a maximumát:

$$\ln P(\{n_i\}) = \ln N! - \sum_{i=1}^{\infty} \ln n_i!.$$

A Stirling-formula szerint,  $n \gg 1$  esetén

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n},$$

$$\ln n! \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi}.$$

A nagy  $n$  mellett a konstansok elhagyhatók, ezért

$$\ln n! \approx n \ln n - n. \quad (\text{I.7})$$

(I.7) fölhasználásával:

$$\ln P(\{n_i\}) = N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i).$$

Ennek a kifejezésnek keressük a maximumát az  $N = \sum_i n_i$  és az  $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$  mellékfeltételekkel. A Lagrange-féle multiplikátor-módszert alkalmazva:

$$\begin{aligned} \delta \left( P(\{n_i\}) - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \right) &= 0, \\ - \sum_i (\ln n_i) \delta n_i - \alpha \sum_i \delta n_i - \beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i &= 0. \end{aligned}$$

Ennek tetszőleges  $\delta n_i$ -re igaznak kell lennie, tehát pl.  $\delta n_i = \delta_{i,k}$ -ra is. Ebből:

$$\ln \tilde{n}_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \quad (\text{I.8})$$

minden  $i$ -re, azaz

$$\tilde{n}_i = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (\text{I.9})$$

Az (I.2) mellékfeltétel szerint

$$N = \sum_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \equiv e^{-\alpha} Z, \quad (\text{I.10})$$

ahol

$$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (\text{I.11})$$

A  $Z$  mennyiséget egy részrendszer *állapotösszegének* nevezzük. A továbbiakban nagyon fontos mennyiség lesz, látni fogjuk, hogy  $Z$  ismeretében minden várható érték megkapható. Az (I.3) mellékfeltétel alapján

$$E = \sum_i \varepsilon_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = \frac{N}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (\text{I.12})$$

Ebből az implicit egyenletből kell meghatározni  $\beta$ -t (ez általában nehéz feladat), s ezután (I.10) szerint  $e^{-\alpha}$  már kiszámítható. (I.9)-be helyettesítve, a legvalószínűbb értékre

$$\tilde{n}_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z} \quad (\text{I.13})$$

adódik. Látható, hogy  $\tilde{n}_i \propto N$  (a  $\propto$  jel arányosságot jelent), tehát  $\tilde{n}_i$  nagy szám, vagyis jogos volt a kiindulási feltevés. Az  $e^{-\beta\varepsilon_i}/Z$  mennyiség neve *Boltzmann-faktor*. Szemléletes jelentése a következő: annak a valószínűségét adja meg, hogy egy részrendszer az  $i$ -edik állapotban van. Ezek szerint  $E/N$  egy részrendszer átlagos energiájaként értelmezhető (l. (I.12)).

A második variáció vizsgálatával azt is be lehet látni, hogy  $\tilde{n}_i$  valóban  $P(\{n_i\})$  maximumát adja meg, és nem minimumát.

(I.11)-ből leolvasható, hogy  $\tilde{n}_i$  és  $E$  az állapotösszeggel így fejezhető ki:

$$\tilde{n}_i = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_i}, \quad (\text{I.14})$$

$$\frac{E}{N} = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (\text{I.15})$$

Ezután határozzuk meg azt, hogy átlagosan hány részrendszer van az  $i$ -dik állapotban, vagyis mennyi  $n_i$  *átlagértéke*. A valószínűségi számításból ismert átlagolás szerint és (I.6)-ot felhasználva:

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_{\{n_i\}} n_i P(\{n_i\})}{\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\})}. \quad (\text{I.16})$$

Az átlagolás elvégzésére érdemes a következő általános  $P(\{n_i, \omega_i\})$  függvényt bevezetni:

$$P(\{n_i, \omega_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_i^{n_i} \dots, \quad \sum_i n_i = N. \quad (\text{I.17})$$

Az  $\omega_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) esetben visszkapjuk az eredeti  $P(\{n_i\})$ -t. Az általános  $P(\{n_i, \omega_i\})$ -vel (I.16) átírható ilyen formába:

$$\bar{n}_i = \omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \ln \left( \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\}) \right) \Bigg|_{\{\omega_i=1\}}. \quad (\text{I.18})$$

Éppen ez a felírás az előnye (I.17) használatának.  $\bar{n}_i^2$  értéke is kifejezhető hasonló módszerrel:

$$\begin{aligned} \bar{n}_i^2 &= \frac{\sum_{\{n_i\}} n_i^2 P(\{n_i\})}{\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\})} = \frac{\omega_i}{\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\})} \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left( \omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\}) \right) \Bigg|_{\{\omega_i=1\}} \\ &= \left[ \omega_i \frac{\partial}{\partial \omega_i} \left( \frac{\omega_i}{\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\})} \frac{\partial}{\partial \omega_i} \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\}) \right) \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\omega_i}{\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\})} \frac{\partial}{\partial \omega_i} \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i, \omega_i\}) \right)^2 \right] \Bigg|_{\{\omega_i=1\}}. \end{aligned}$$

Ezen átalakítás után, (I.18)-at felhasználva, a következő összefüggést kapjuk:

$$\overline{n_i^2} - (\overline{n_i})^2 \equiv \overline{(n_i - \overline{n_i})^2} = \omega_i \left. \frac{\partial \overline{n_i}}{\partial \omega_i} \right|_{\{\omega_i=1\}}. \quad (\text{I.19})$$

A baloldal éppen a valószínűségszámításban definiált szórásnégyzet, az átlagértéktől való eltérés. A legvalószínűbb értéket az új  $P(\{n_i, \omega_i\})$ -vel is ugyanúgy számolhatjuk ki, mint az előbb, s azt kapjuk, hogy  $n_i$  legvalószínűbb értéke rögzített  $\{\omega_i\}$  mellett

$$\tilde{n}_i(\{\omega_i\}) = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}, \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}. \quad (\text{I.20})$$

(Csak az  $\omega_i$  szorzó jelent változást (I.9)-hez képest.)

Az eddigiek ismeretében  $\overline{n_i}$  szigorú matematikai módszerekkel (pl. a központi határeloszlás tétel vagy a nyeregpont módszer segítségével) kiértékelhető. Eredményül az adódik, hogy a legvalószínűbb érték és a várható érték jó közelítéssel megegyezik, vagyis

$$\overline{n_i} \approx \tilde{n}_i. \quad (\text{I.21})$$

Ha az átlag közel esik a legvalószínűbb értékhez, akkor ez azt jelenti, hogy kicsi a szórás, tehát kicsik a fluktuációk. Termodinamikai rendszerben tudjuk, hogy kicsik a fluktuációk, így tehát fizikailag kézenfekvő eredményt kapunk. (I.21) bizonyítása hosszadalmas lenne, ezért most feltevésnek tekintjük, és bebizonyítjuk, hogy ez következetes lépés. (I.20) alapján

$$\omega_i \frac{\partial \overline{n_i}}{\partial \omega_i} \approx \omega_i \frac{\partial \tilde{n}_i}{\partial \omega_i} = \tilde{n}_i \approx \overline{n_i}.$$

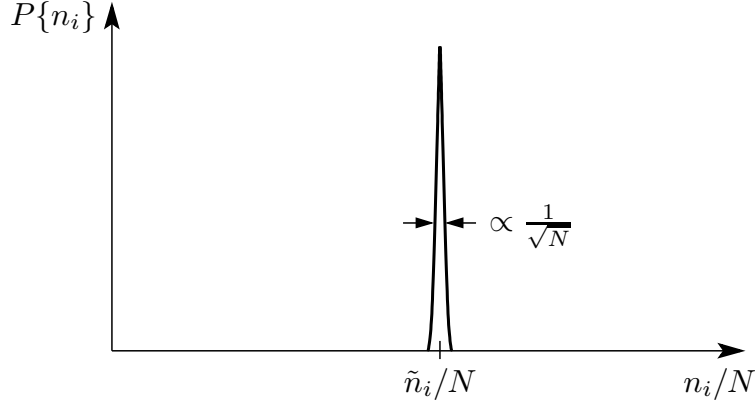
(I.19)-be helyettesítve:

$$\overline{n_i^2} - (\overline{n_i})^2 = \overline{n_i}. \quad (\text{I.22})$$

Az ilyen tulajdonságú szórás *normál szórásnak* nevezik a valószínűségszámításban. Az  $n_i$ -k nagyok, mert  $n_i \propto N$ , ezért  $\overline{n_i^2} \propto N^2$ , tehát az (I.22)-beli különbség sokkal kisebb, mint az egyes tagok. Átalakítva:

$$\frac{\sqrt{\overline{n_i^2} - (\overline{n_i})^2}}{\overline{n_i}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{n_i}}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (\text{I.23})$$

ami azt mutatja, hogy az átlagérték körüli relatív szórás kicsi, és nullához tart, ha  $N \rightarrow \infty$  (a termodinamikai határesetben). Ha kicsi a szórás, akkor szükség szerint a legvalószínűbb érték is nagyon közel van az átlagértékhez, tehát kiindulásunk helyes volt.  $P(\{n_i\})$  tehát a következőképpen ábrázolható az egyik  $n_i$  változó függvényében ( $n_j = \text{konst}$ , ha  $i \neq j$ ):



A görbe nagyon éles, szélessége kicsi, a Dirac-féle deltafüggvény jó közelítésének tekinthető. Szemléletesen az is látszik, hogy  $n_i \approx \tilde{n}_i$ -n kívül nagyon kevés állapot fordul elő. Ezért tehát azt mondhatjuk, hogy a legvalószínűbb értéket megvalósító állapotok száma jó közelítéssel megegyezik az összes állapotok számával. Be lehet látni, hogy a fenti megállapítás a nagy számok törvénye egyik kifejezésének tekinthető.

A szórás tetszőleges  $F$  additív mennyiség esetében is kicsi. Ilyen mennyiség pl. az energia vagy a mágnesezettség. (Az additív szó helyett a termodinamikában az extenzív jelzőt használják.) Legyen az  $F$  mennyiség értéke a részrendszer  $i$ -edik állapotában  $F_i$ . Ekkor

$$F = \sum_i n_i F_i,$$

$$\bar{F} = \sum_i \bar{n}_i F_i.$$

A szórásnégyzet egyszerűen kiszámítható:

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \sum_{i,j} \overline{(n_i - \bar{n}_i)(n_j - \bar{n}_j)} F_i F_j = \sum_i \left( \overline{n_i^2} - (\bar{n}_i)^2 \right) F_i^2,$$

hiszen a részrendszerek függetlenek. A relatív szórásnégyzete (I.22) alapján:

$$\frac{\overline{(F - \bar{F})^2}}{\bar{F}^2} = \frac{1}{N} \frac{\sum_i \bar{n}_i F_i^2}{\left( \sum_i \frac{\bar{n}_i}{N} F_i \right)^2}.$$

Mivel  $\bar{n}_i/N$  a termodinamikai határesetben véges, a relatív szórásnégyzet arányos  $1/\sqrt{N}$ -nel.

Emlékeztetünk arra, hogy szórást azért tapasztalunk, mert a makroszkopikus rendszerről csak kevés dolgot ismerünk, például azt, hogy az energiája állandó, s ez a mikroszkopikus mennyiségek sok különböző értékével egyeztethető össze.

Vizsgáljuk a rendszer egy másik lényeges tulajdonságát is. Ehhez bevezetjük a  $Z_0(\beta)$  segédmennyiséget, melyet a teljes rendszer állapotösszegének nevezünk. Gondolatban engedjük meg, hogy az összenergia ne csak az  $E$  értéket vegye föl, hanem legyen tetszőleges. (I.11)-hez hasonlóan definiáljuk  $Z_0$ -t:

$$Z_0(\beta) = \sum_j e^{-\beta E_j},$$

ahol  $j$  a teljes rendszer  $j$ -edik állapotát jelenti, s  $E_j$  az ehhez tartozó energiát.  $Z_0(\beta)$  a mostani gondolatmenetben csak matematikai segédmenyiség, de a későbbiekben látni fogjuk, hogy milyen fontos fizikai jelentése van. Az  $E'$  energiához tartozó állapotok számát, tehát az energia degenerációjának fokát, jelöljük  $W(E')$ -vel. Az  $E'$  és  $E' + \delta E'$  energiák közé eső állapotok száma nyilván  $W(E')\delta E'/\Delta$ , ha  $\delta E' \ll E'$ , és  $\Delta$  két szomszédos energia érték különbsége. Legyen  $E_0$  a teljes rendszer legalacsonyabb energiaszintje.  $Z_0(\beta)$ -ban az állapotok szerinti összegzésről áttérhetünk az energia szerinti integrálásra:

$$Z_0(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E'} \omega(E') dE', \quad \omega(E) = \frac{W(E)}{\Delta}.$$

$\omega(E)$ -t a rendszer állapotossűrűségének nevezzük. Tegyük föl, hogy az integrandus minden pozitív  $\beta$ -ra nullához tart, ha  $E'$  tart a végtelenhez. Tekintsük ezentúl  $Z_0(\beta)$ -t  $\beta$  függvényeként.  $\beta$ -nak azt az értéket, melyet (I.12) határoz meg (s melyet eddig  $\beta$ -val jelöltünk) a megkülönböztetés kedvéért jelöljük  $\tilde{\beta}$ -val. Az (I.15) egyenlet természetesen  $Z(\beta)$ -nak a  $\tilde{\beta}$  helyen vett deriváltját jelenti. A Laplace-transzformáció invertálási képletét felhasználva, az állapotossűrűség így írható:

$$\omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Z_0(\beta) e^{\beta E} d\beta = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Z_0(\beta' + i\beta'') e^{(\beta' + i\beta'')E} d\beta'',$$

ahol  $\beta'$  tetszőleges pozitív szám.

Mielőtt továbbmennénk, célszerű megadni  $Z_0(\beta)$  más kifejezését is. A részrendszerek függetlenek, tehát

$$E_j = \varepsilon_{1j_1} + \varepsilon_{2j_2} + \dots + \varepsilon_{Nj_N}.$$

$j_\alpha$  jelenti az  $\alpha$ -adik részrendszer valamelyik állapotát.  $j$  nyilván a  $\{j_\alpha\}$  halmazzal ekvivalens, így

$$Z_0(\beta) = \sum_{\{j_\alpha\}} \exp\{-\beta(\varepsilon_{1j_1} + \varepsilon_{2j_2} + \dots + \varepsilon_{Nj_N})\}.$$

Mindegyik részrendszer egyforma, ezért

$$Z_0(\beta) = \left( \sum_{j_1} \exp\{-\beta\varepsilon_{1j_1}\} \right)^N = Z(\beta)^N,$$

ahol  $N$  a Loschmidt-szám nagyságrendjébe esik.  $\tilde{\beta}$ -ra (I.15) szerint igaz, hogy

$$\left. \frac{\partial \ln Z_0(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta=\tilde{\beta}} = -E.$$



Az állapotsűrűség integrál-előállításában válasszuk  $\beta'$ -t  $\tilde{\beta}$ -nak. Írjuk az integrandust exponenciális alakba, és fejtsünk sorba  $\beta''$  szerint (ez az ún. nyeregpont módszer):

$$\begin{aligned}\omega(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \ln Z_0(\tilde{\beta}) + \tilde{\beta}E - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln Z_0(\beta)}{\partial \beta^2} \Big|_{\beta=\tilde{\beta}} \beta''^2 + \dots \right\} d\beta'' \\ &= \exp\{\ln Z_0(\tilde{\beta}) + \tilde{\beta}E\} \left( 2\pi \frac{\partial^2 \ln Z_0(\beta)}{\partial \beta^2} \Big|_{\beta=\tilde{\beta}} \right)^{-1/2} (1 + \dots).\end{aligned}$$

Itt felhasználtuk az

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Gauss-integrált. Mindkét oldal logaritmusát véve:

$$\ln \omega(E) = \ln Z_0(\tilde{\beta}) + \tilde{\beta}E - \frac{1}{2} \ln \left( 2\pi \frac{\partial^2 \ln Z_0(\beta)}{\partial \beta^2} \Big|_{\beta=\tilde{\beta}} \right) + \dots \quad (\text{I.24})$$

Mivel  $Z_0 = Z^N$ ,

$$\ln Z_0 = N \ln Z,$$

$\omega(E)$  tehát  $N$ -nek igen gyorsan változó függvénye, s ez a makroszkopikus testek egyik alapvető sajátossága.

Határozzuk meg a legvalószínűbb állapotok számát is!

$$\ln P_{\max} \equiv \ln P(\{\tilde{n}_i\}) = N \ln N - \sum_i \tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i.$$

(I.9)-et behelyettesítve, (I.10–12) felhasználásával:

$$\ln P(\{\tilde{n}_i\}) = N \ln Z + \tilde{\beta}E.$$

(I.24) utolsó tagja  $\ln N$  nagyságrendű, ez  $E$  és  $N$  nagyságrendje mellett elhanyagolható, s így azt kapjuk, hogy

$$P(\{\tilde{n}_i\}) \approx \omega(E) \approx \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\}).$$

Számítással is igazoltuk azt, amit korábban csak szemléletesen láttunk: az összes és a legvalószínűbb állapotok száma közel azonos. Ez másképpen azt jelenti, hogy  $P(\{n_i\})$  nagyon éles függvény, s ebből már következik az is, hogy a szórások kicsik, tehát a legvalószínűbb és a várható érték csak keveset tér el.

Megismerkedtünk tehát a makroszkopikus testek statisztikus szempontból nagyon fontos tulajdonságaival: a termodinamikai határesetben a legvalószínűbb értéket megvalósító állapotok száma jó közelítéssel megegyezik az összes állapotok számával

(ebből már következik, hogy az additív mennyiségek legvalószínűbb és várható értéke is jó közelítéssel azonos), és az állapotok száma  $N$ -nek gyorsan változó függvénye. Ezek a tulajdonságok nemcsak a zárt rendszerre jellemzőek, hanem minden ismert makroszkopikus testre, tehát a makroszkopikus rendszerek alapvető tulajdonságai.

A továbbiakban egzaktul megoldható példán illusztráljuk a fentieket. Tekintsünk nagyszámú, egymástól független, egydimenziós harmonikus kvantumoszillátort olyan elrendezésben, amelyben minden oszcillátor valamilyen rögzített hely köré lokalizált. Képzeljünk el pl. rácspontokba elhelyezett oszcillátorokat.

Ebben a konkrét modellben ki tudjuk számolni a legvalószínűbb állapotok és az összes állapotok számát is, és ellenőrizhetjük a fenti tulajdonságokat.

Az egyes oszcillátorok eleget tesznek a részrendszer iránt támasztott követelményeknek. (Annak ellenére, hogy kvantumrészecskék, fölcserélhetőek, hiszen meg lehet különböztetni, hogy melyik rácsponthoz tartoznak.) Ezért minden oszcillátort részrendszernek tekintünk, s ekkor  $N = N_0$ . A kvantummechanika szerint az egyes oszcillátorok energiája

$$e_j = \left(m_j + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad m_j = 0, 1, 2, \dots \quad (j = 1, 2, \dots, N).$$

$m_j$  azt mutatja meg, hogy a  $j$ -edik oszcillátor melyik gerjesztett energiaszinten helyezkedik el. Az egyes energiaszintek, amelyek ebben a példában nem degeneráltak, megszámozhatók a következő módon:

$$\varepsilon_i = \left((i-1) + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad i = 1, 2, \dots$$

Az állapotösszeg:

$$Z = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta l h\nu} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}},$$

amiből

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta h\nu - \ln(1 - e^{-\beta h\nu}).$$

(I.15) szerint a belső energia is kifejezhető  $Z$ -vel:

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

A belső energia ismeretében ebből az egyenletből lehet a  $\beta$  paramétert meghatározni.  $Z$  konkrét alakját beírva:

$$\frac{E}{N} = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}\right). \quad (\text{I.25})$$

(I.1) alapján másképpen is fölírhatjuk a teljes energiát:

$$E = \sum_{j=1}^N e_j = \sum_{j=1}^N \left( m_j + \frac{1}{2} \right) h\nu = \frac{1}{2} N h\nu + M h\nu, \quad M \equiv \sum_{j=1}^N m_j.$$

Ezentúl minden mennyiséget  $N$ -nel és  $M$ -mel célszerű kifejezni. A két egyenlet összehasonlításából:

$$\frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{M}{N}, \quad \text{azaz} \quad \beta h\nu = \ln \left( \frac{N + M}{M} \right).$$

$Z$  képletéből  $\beta$ -t kiküszöbölve:

$$\ln Z = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{N + M}{M} \right) - \ln \left( \frac{N}{N + M} \right).$$

(I.13) felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$\ln \tilde{n}_i = \ln N - \beta \varepsilon_i - \ln Z.$$

Képezzük most a következő mennyiséget:

$$\sum_i \tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i = N \ln N - \frac{E}{h\nu} \ln \left( \frac{N + M}{M} \right) + \frac{1}{2} N \ln \left( \frac{N + M}{M} \right) + N \ln \left( \frac{N}{N + M} \right),$$

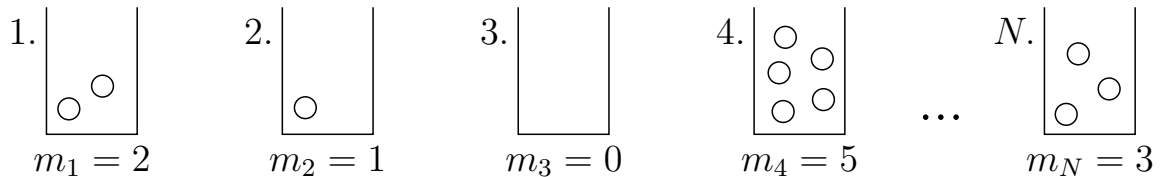
ahol felhasználtuk, hogy  $\sum_i n_i = N$  és  $\sum_i n_i \varepsilon_i = E$ . A belső energiát  $N$ -nel és  $M$ -mel kifejezve:

$$\sum_i \tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i = N \ln N - (N + M) \ln(N + M) + M \ln M + N \ln N.$$

Definíció szerint  $P_{\max} = N! / \prod_i \tilde{n}_i!$  ( $\tilde{n}_i \gg 1$  és itt az ehhez legközelebbi egész szám faktoriálisa szerepel). Ezzel:

$$\ln P_{\max} = N \ln N - \sum_i \tilde{n}_i \ln \tilde{n}_i = (N + M) \ln(N + M) - M \ln M - N \ln N.$$

Számoljuk most meg az összes lehetséges állapotot! Ehhez képzeljük el a következő szemléltetést: Rendeljünk minden oszcillátorhoz egy dobozt, és tegyünk annyi fehér golyót egy-egy dobozba, amekkora  $m_j$  értéke az adott  $j$ -re. Az ábra egy lehetséges esetet mutat:



Helyezzük ezután egy sorba a golyókat úgy, hogy két szomszédos doboz tartalmát egy fekete golyóval választjuk külön. Az előző ábrának tehát a következő sorrend felel meg:



Az összes fehér golyók száma definíció szerint  $M$ , a fekete golyóké pedig  $N - 1$ . Ezzel szemléltettük az egész rendszer egy lehetséges állapotát. Ettől eltérő állapotnak más golyósorrend felel meg. Új elrendezést kapunk, ha felcserélünk fehér és fekete golyókat, de nem kapunk újat, ha csak az azonos színűeket permutáljuk. Az összes állapotok száma tehát:

$$W(E) = \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\}) = \frac{(N + M - 1)!}{(N - 1)!M!}.$$

A Stirling-formula, (I.7), szerint:

$$\ln \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\}) = (N + M - 1) \ln(N + M - 1) - M \ln M - (N - 1) \ln(N - 1).$$

Ezek után összehasonlíthatjuk  $P_{\max}$  és  $\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\})$  logaritmusát. A két kifejezés csak abban különbözik, hogy az utóbbi esetben  $(-1)$  is szerepel a zárójelekben. Ha azonban  $N$  és  $M$  Loschmidt-szám nagyságrendű, akkor ez jogosan elhanyagolható. Ezzel megmutattuk, hogy a legvalószínűbb állapotok száma jó közelítéssel megegyezik az összes állapotok számával.

Határozzuk meg  $W(E)$  konkrét alakját is!  $N$  és  $M$  nagyon nagy, ezért

$$W(E) \approx \frac{(N + M)^{N+M}}{M^M N^N}.$$

Másrészt

$$\frac{E}{h\nu} = \frac{N}{2} + M.$$

Ezt behelyettesítve, és felhasználva, hogy  $E_0 \equiv Nh\nu/2$  az alapállapot energiája:

$$\omega(E) = \frac{W(E)}{\Delta} \approx \frac{1}{2^N E_0^N h\nu} \left( \frac{E + E_0}{E - E_0} \right)^{E/h\nu + N/2} (E - E_0)^N. \quad (\text{I.26})$$

Az  $\omega(E)$  állapotsűrűség tehát  $N$ -nek tényleg gyorsan változó függvénye, ami összhangban van (I.24)-gyel. Abban az esetben, ha  $E \gg E_0$ ,

$$\omega(E) \propto E^N,$$

vagyis az állapotsűrűség nagy kitevőjű hatványfüggvényként viselkedik.