

## II. STATISZTIKUS FIZIKAI ALAPFOGALMAK

### II.1. Mikroállapotok leírása

A következő fejezetekben a termodinamikai egyensúlyban levő rendszerek statisztikus fizikai leírásával foglalkozunk. Az ilyen rendszerekre az a jellemző, hogy akármikor végzünk rajtuk mérést, mindig ugyanazt az eredményt kapjuk. Ez más szóval azt jelenti, hogy a makroszkopikus mennyiségek időben állandóak. Később majd megvizsgáljuk a nemegyensúlyi folyamatokat is, és belátjuk, hogy a magukra hagyott testek az egyensúlyi állapot elérésére törekednek. Addig is posztulátumnak tekintjük, hogy létezik termodinamikai egyensúly.

Tekintsünk egy homogén, izotróp zárt rendszert, és mérjük meg ezen test különböző makroszkopikus jellemzőit! Ilyenkor azt mondjuk, hogy ismerjük a test *makroállapotát*. A makroállapot leírására célszerű a következő mennyiségeket választani: a teljes energiát és a rendszer Hamilton-függvényében (-operátorában) szereplő paramétereket, pl. a különböző típusú részecskék számát, valamint a test térfogatát, és általában a termodinamikában extenzívnek nevezett mennyiségeket. Látni fogjuk, hogy az intenzív mennyiségek már leszámaztathatók lesznek, s ezért nem szükséges megadni a makroállapot jellemzésére a nyomást, hőmérsékletet stb.

Az energiát sohasem ismerjük teljesen pontosan. Ennek egyik oka a mérőeszközök hibája, másik oka az, hogy a makroszkopikus testek energiaszintjei nagyon közel esnek egymáshoz. Az egyes nívók pontos meghatározásához a

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

határozatlansági reláció szerint nagyon sokáig kellene mérni. Ezért tehát elkerülhetetlen az, hogy  $\delta E$  energiabizonytalanságot is figyelembe vegyünk. Ekkor azt mondjuk, hogy a zárt rendszer energiája az  $E$  és  $E + \delta E$  értékek közé esik. A makroállapot megadásához  $\delta E$  ismerete is hozzátartozik, de be fogjuk látni, hogy  $\delta E$  nem játszik lényeges szerepet.

Ha ismerjük egy rendszer makroállapotát, még nem mondhatjuk, hogy egyértelműen leírtuk a testet, hiszen az ismert makroszkopikus értékekkel nagyon sok mikroszkopikus elrendeződés, ún. *mikroállapot* lehet összhangban. Ha például két különböző részecske energiáját megcseréljük, új mikroállapotot kapunk, de az összenergia ugyanaz marad. A mikroállapotok pontos ismerete alapvető a statisztikus fizika szempontjából.

*Kvantummechanikai* tárgyalásban a teljes rendszer mikroállapotának meghatározása egyértelmű. Mivel zárt rendszerről van szó, az energia állandó, s ezért valamelyik energia sajátállapotnak kell megvalósulnia. Makroszkopikus test esetén azonban

nagyon erős *degeneráció* lehetséges, s adott  $E$  energián kívül ezért további kvantumszámokkal, ill. az ezekhez tartozó állapotfüggvényekkel kell jellemezni az állapotot. Általában véges térfogatba zárt rendszereket vizsgálunk (ez végtelen mély potenciálgödörnek felel meg), s ezért a kvantumszámok diszkrét. A kvantummechanikai leírásban tehát a teljes rendszer mikroállapotai diszkrét kvantumszámokkal adhatók meg. Ezeket összevontan  $n$ -nel jelöljük.

A *klasszikus fizikai* tárgyalásban az egyes részecskék hely- és impulzuskoordinátái jellemzik a különböző állapotokat. A lehetséges esetek száma így kontinuum számosságú, hiszen a hely és az impulzus folytonosan változhat. Célszerű azonban azt mondani, hogy nem tekintjük különbözőnek azokat az állapotokat, melyek az egyes hely és impulzus értékekben csak nagyon keveset térnek el. Így megszámálhatóan sok mikroállapotot kapunk. Ezek pontos meghatározására új fogalmakat kell bevezetnünk.

Tekintsünk egy  $f$  szabadsági fokú rendszert. Ebben az esetben  $f$  számú különböző általánosított koordináta ( $q_i$ ) és ugyanennyi kanonikusan konjugált impulzus ( $p_i$ ) írja le a rendszert. Vezessük be a következő jelölést:

$$\mathbf{q} = [q_1, q_2, \dots, q_f],$$

$$\mathbf{p} = [p_1, p_2, \dots, p_f].$$

Ha  $d$  dimenziós ( $d = 1, 2, 3$ ) dobozba zárt  $N$  számú részecskéről van szó, akkor általában  $f = Nd$ .

*Fázistérnek* nevezzük azt az elképzelt,  $2f$  dimenziós teret, melynek tengelyeit az általánosított koordináták és a kanonikus impulzusok alkotják. Adott időpontban a rendszer állapotát a fázistér egy pontja határozza meg. Az állapotot jellemző pont a fázistérben valamilyen görbét ír le. Zárt rendszerben az energia állandó, ez összefüggést jelent az impulzus- és helykoordináták között, s így a görbe egy, az energia által meghatározott  $(2f - 1)$  dimenziós felületen mozog.

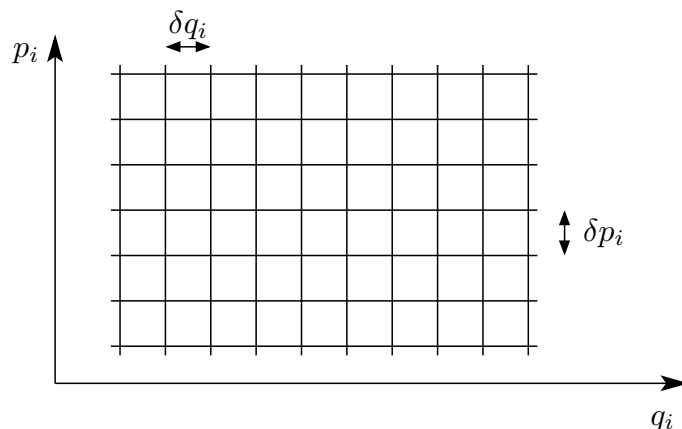
Osszuk be a fázisteret egyforma,  $\delta q_i \delta p_i$  méretű,  $2f$  dimenziós cellákra úgy, hogy minden  $i$ -re igaz legyen, hogy

$$\delta p_i \delta q_i = s,$$

tehát a teljes cellatérfogat

$$\prod_{i=1}^f \delta q_i \delta p_i \equiv \delta \mathbf{p} \delta \mathbf{q} = s^f. \quad (\text{II.1})$$

Ezt így szemléltethetjük:



Ha  $s$ -et elég kicsire választjuk, akkor valóban jogos egyformának tekinteni azokat az állapotokat, melyek egy cellán belülre esnek. Azt mondhatjuk tehát, hogy *minden mikroállapotot egy fáziscella* jellemez. A fáziscellák nyilván megszámozhatók, s így most is megszámlálhatóan sok mikroállapothoz jutunk. A mikroállapotok megszámozhatósága nagyon fontos lesz a statisztikus leírás szempontjából.

A klasszikus fizikában az  $s$  mennyiség teljesen határozatlan, a legtöbb számítás végeredménye nem is függ  $s$ -től. Ha azonban figyelembe vesszük, hogy a klasszikus fizika a kvantummechanika határeset, akkor nem szabad elfelejtenünk, hogy a Heisenberg-reláció szerint egy részecske helye és impulzusa sohasem mérhető pontosan, hanem minden  $i$ -re fennáll a

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$$

egyenlőtlenség. Ezek szerint értelmetlen a klasszikus fáziscellákat olyan kicsire választani, hogy  $\delta q_i \delta p_i < \hbar/2$  legyen, mert ez biztosan ellentmond a kvantumelméletnek. Általánosan igaz, hogy az állapotok számának kvantummechanikai kifejezését tekintve a klasszikus határesetben leolvasható, hogy

$$s = h, \tag{II.2}$$

$s$  ezért a továbbiakban a fenti választást használjuk. (Nyilvánvaló, hogy a fázistér definíciója nemcsak zárt rendszerre vonatkozhat).

Eddig arról volt szó, hogy a rendszerben  $N$  számú részecske van. Térjünk most ki arra, mit célszerű általában *szabadsági foknak*, illetve *részecskének tekinteni!* Szobahőmérsékletű nemesgáz esetén például az atomokat kell részecskeként kezelni, noha azok maguk is még kisebb építőkövekből állnak. A szobahőmérséklet ugyanis olyan átlagenergia-tartománynak felel meg, mely kicsi ahhoz, hogy az atomok széteszenek. Ezzel szemben olyan magas hőmérsékleten, ahol a gáz már teljesen ionizálódott, az elektronokat és az ionokat kell (különböző tömegű) részecskének választani. Azt mondhatjuk tehát, hogy a figyelembe veendő szabadsági fokok száma függ a vizsgált rendszer körülményeitől. Adott hőmérséklet-, ill. energiatartományban azokat a legnagyobb egységeket célszerű részecskének tekinteni, melyek még megtartják struktúrájukat a kölcsönhatásokban. Érdeemes megjegyezni azt is, hogy a statisztikus fizikai

leírás nemcsak valódi, tömeggel rendelkező részecskékre érvényes, hanem minden, szabadsági fokot képviselő objektumra is, így például a szilárdtest hanghullámaira (az ún. fononokra).

Láttuk tehát, hogy a mikroállapotok mind a kvantum-, mind a klasszikus fizikában megszámolhatók. Ezek után feltehetjük a kérdést, hogy adott makroállapothoz hány mikroállapot tartozik. Ez pontosabban azt jelenti, hogy mennyi a mikroállapotok száma az  $(E, E + \delta E)$  intervallumban a többi extenzív paraméter előírt értékei mellett. Ezt a mennyiséget *állapotszámnak* nevezzük, s így jelöljük:

$$\Omega(E, \delta E),$$

ahol a többi extenzív paramétertől való függést most nem írjuk ki. Az állapotszám a továbbiakban nagyon fontos szerepet játszik majd.

A kvantummechanikai tárgyalásban  $\Omega$ -t úgy határozzuk meg, hogy egyszerűen leszámoljuk, hány különböző kvantumszámmal jellemzett állapot esik  $E$  és  $E + \delta E$  közé, vagyis

$$\Omega(E, \delta E) = \sum_{(E \leq E_n \leq E + \delta E)}^n 1. \quad (\text{II.3})$$

Ezután rátérünk a klasszikus tárgyalásra. Vizsgáljuk először azt az esetet, amikor rendszerünk  $N$  azonos részecskéből áll! A klasszikus fizikai leírásban azt kell meghatározunk, hogy az  $E$  és  $E + \delta E$  által határolt héjba hány fáziscella jut, amit úgy kapunk meg, hogy kiszámoljuk az  $E$  és  $E + \delta E$  közé eső fázistérfogatot, s azt osztjuk  $h^{3N}$ -nel. Ezt az állapotszámot használva azonban ellentmondáshoz jutnánk (az entrópia nem lenne additív mennyiség – l. később). A kvantummechanikai tárgyalás klasszikus határesetét az mutatja, hogy az így kapott állapotszámot még  $N!$ -sal is osztani kell. Ez a következőképpen értelmezhető: az állapotok meghatározásakor a részecskéket megkülönböztethetőnek tekintettük, hiszen két egyforma klasszikus részecske állapotának megcserélését új mikroállapotként kezeltük, mert így másik fáziscellába került a rendszer. Az  $N!$  figyelembe vétele azt jelenti, hogy már a klasszikus statisztikus fizikában sem szabad az azonos részecskéket megkülönböztethetőnek feltételezni. Így tehát a lehetséges mikroállapotok számát a kvantummechanika jelentősen csökkenti. (Tulajdonképpen az  $N!$  szükségessége volt az első jelzés a múlt század második felében a klasszikus fizika ellentmondásosságára.) A korrekt állapotszám tehát:

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E + \delta E} d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (\text{II.4})$$

$$d\mathbf{q} d\mathbf{p} \equiv \prod_i dq_i dp_i.$$

Ha különböző típusú  $(1, 2, \dots, k)$  részecskék vannak a rendszerben, akkor természetesen

tesen  $N!$  helyett  $N_1! N_2! \dots N_k!$  írandó ( $\sum_{i=1}^k N_i = N$ ). Ha mindegyik részecske különböző, akkor természetesen nem lép föl semmilyen extra osztótényező.

Elegendően kicsi  $\delta E$  esetén ( $\delta E \ll E$ ) az állapotszám nyilván mindkét esetben átírható így:

$$\Omega(E, \delta E) = \omega(E) \delta E. \quad (\text{II.5})$$

Itt  $\omega(E)$  az ún. *állapotsűrűség*, mely megadja, hogy az egységnyi energia intervallumba hány állapot esik.

Példaként határozzuk meg az  $N$  azonos atomból álló ideális gáz állapotszámát és állapotsűrűségét! Ebben az esetben

$$E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i\alpha}^2}{2m} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \equiv E(\mathbf{p}), \quad f = 3N.$$

Az integrálási tartomány:

$$E \leq \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \leq E + \delta E,$$

ami gömbhéjat határoz meg a  $3N$  dimenziós térben. A kisebb gömb sugara  $\sqrt{2mE}$ , a nagyobbiké  $\sqrt{2m(E + \delta E)} = \sqrt{2mE} + \sqrt{m/2E} \cdot \delta E$ , ha  $\delta E \ll E$ . (II.4) szerint

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E + \delta E} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N.$$

Az energia független a helykoordinátáktól, ezért az  $r$ -ek szerinti integrálás elvégezhető:

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \chi(E, \delta E),$$

ahol

$$\chi(E, \delta E) = \int_{E \leq E(\mathbf{p}) \leq E + \delta E} \prod_{j=1}^{3N} dp_j$$

a gömbhéj térfogata. A  $3N$  dimenziós gömb térfogata

$$\Phi_{3N}(R) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} R^{3N},$$

ahol  $\Gamma(x)$  az ún. gamma-függvény, amiből a  $\delta R$  vastagságú gömbhéj térfogata nyilván:

$$\chi_{3N}(R, \delta R) = \frac{d\Phi_{3N}(R)}{dR} \delta R.$$

Esetünkben  $R = \sqrt{2mE}$  és  $\delta R = \sqrt{m/2E} \cdot \delta E$ , ezért

$$\chi(E, \delta E) = \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{(3N-1)/2} 3N}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E,$$

vagyis

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\sqrt{2\pi m}^{3N} 3N}{2\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} E^{(3N/2)-1} \delta E = \omega(E) \delta E. \quad (\text{II.6})$$

Mivel  $N$  nagyon nagy szám,  $3N/2 - 1 \approx 3N/2$ . Azt látjuk tehát, hogy

$$\omega(E) \propto E^{3N/2},$$

azaz nagyon gyorsan növekvő függvénye  $E$ -nek.

Másik példánk legyen az  $N$  független egydimenziós harmonikus oszcillátorból álló rendszer. Az oszcillátorok egyformák, adataik:  $m$  és  $\omega$ . Tegyük föl, hogy az oszcillátorok lokalizáltak. Ilyenkor még a kvantummechanikai leírásban is megkülönböztethetők az objektumok, tehát a klasszikus tárgyalásban nem lép föl az  $N!$ . A teljes energia

$$E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right).$$

Vezessük be a következő jelölést:  $x_i^2 = p_i^2/2m$ ,  $x_{i+N}^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Az integrálási tartomány az

$$E \leq \sum_{j=1}^{2N} x_j^2 \leq E + \delta E$$

$2N$  dimenziós gömbhéj. Az állapotok száma (l. (II.4)):

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{h^{2N}} \int_{E \leq \sum_j^{2N} x_j^2 \leq E + \delta E} dx_1 \dots dx_{2N} \frac{\sqrt{2m}^N}{\sqrt{m\omega^2/2}^N}.$$

Most

$$R = \sqrt{E}, \quad \delta R = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta E}{\sqrt{E}},$$

$$\chi_{2N}(E, \delta E) = \frac{\pi^N 2N E^{N-1/2}}{\Gamma(N+1)} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta E}{\sqrt{E}} = \pi^N \frac{N}{N!} E^{N-1} \delta E,$$

és

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{(N-1)!} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^{N-1} \frac{\delta E}{\hbar\omega}.$$

Mivel  $N$  nagyon nagy,  $N - 1 \sim N$  és  $\chi_{2N} \approx \Phi_{2N}$ , azaz

$$\Omega(E, \delta E) \approx \frac{1}{N!} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \frac{\delta E}{\hbar\omega} \propto E^N \delta E.$$

(Nagy dimenziószám esetén tehát azt az érdekes dolgot tapasztaljuk, hogy az  $N$  dimenziós gömbhéj térfogata közelítőleg megegyezik a teljes gömb térfogatával, más szóval a gömb térfogata lényegében csak a felülethez közel eső részekből adódik. Ez a nagy számok egy érdekes tulajdonsága). Az állapotsűrűség:

$$\omega(E) = \frac{1}{N! \hbar\omega} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N. \quad (\text{II.6'})$$

Az  $\omega$  frekvenciájú kvantum oszcillátorok állapotsűrűségére az

$$\omega_{kv}(E) = \frac{1}{\hbar\omega(2E_0)^N} \left( \frac{E + E_0}{E - E_0} \right)^{E/\hbar\omega + N/2} (E - E_0)^N$$

kifejezés érvényes (l. (I.26)). Vizsgáljuk meg  $\omega_{kv}(E)$  viselkedését az  $E \gg E_0 = \frac{1}{2}N\hbar\nu$  tartományban. Sorbafejtve:

$$\begin{aligned} \omega(E) &= \frac{1}{\hbar\omega(2E_0)^N} \left( 1 + 2\frac{E_0}{E} \right)^{E/\hbar\omega + N/2} E^N \left( 1 - \frac{E_0}{E} \right)^N \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left( \frac{E}{2E_0} \right)^N \exp \left( 2\frac{E_0}{E} \left( \frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} \right) \right) \exp \left( -\frac{NE_0}{E} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \frac{e^N}{N^N} \approx \frac{1}{N! \hbar\omega} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N. \end{aligned}$$

Amint az várható is volt, visszakaptuk a klasszikus eredményt. Ez egyben a (II.2) választás jogosságát is alátámasztja.

A klasszikus ideális gáz, ill. a klasszikus és a kvantumoszillátorok esetén is azt látjuk, hogy  $\omega(E)$  az energiának hatványfüggvénye, s a kitevő közelítőleg a szabadsági fokok száma. A makroszkopikus testekre általában hasonló összefüggés igaz:

$$\Omega(E, \delta E) \propto E^{\alpha f} \delta E, \quad E \gg E_0, \quad (\text{II.7})$$

ahol  $\alpha$  egységnyi nagyságrendű szám, s  $E_0$  a legalacsonyabb energiaszint. Ha  $\Omega(E)$  más extenzív mennyiségektől is függ (az ideális gáz esetén például  $V$ -től), akkor ezeknek is gyorsan változó függvénye (l. (II.6)). A makroszkopikus testek ezen sajátosságát nem lehet általánosan bizonyítani, alapvető tulajdonságuknak tekintjük.

Gyakran célszerű az  $E_0$  és  $E$  energiák közé eső állapotok számát is meghatározni. Válasszuk  $E_0$ -t 0-nak! A szóbanforgó mennyiséget ilyenkor  $\Omega_0(E)$ -vel jelöljük.

Nyilván  $\Omega_0(E)$  is adott extenzív mennyiségek mellett számítandó ki. Az eredeti állapotszám definíciójától csak az az eltérés, hogy az energiatartomány most 0-tól  $E$ -ig változik, tehát kvantumosan:

$$\Omega_0(E) = \sum_{\substack{n \\ (0 \leq E_n \leq E)}} 1, \quad (\text{II.8})$$

illetve klasszikusan:

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^f N!} \int_{0 \leq E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E} d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (\text{II.9})$$

Könnyen kapcsolatot találhatunk  $\Omega_0(E)$  és  $\omega(E)$  között:

$$\Omega(E, \delta E) = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE} \delta E,$$

ha  $\delta E \ll E$ , tehát

$$\omega(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE}. \quad (\text{II.10})$$

## II.2. Gibbs-féle sokaságok

Az eddigiekben láttuk, hogy adott makroállapothoz nagyon nagyszámú mikroállapot tartozik. Ezt úgy is mondhatjuk, hogy a makroszkopikus mennyiségek ismerete nem egyetlen makroszkopikus testet határoz meg, hanem makroszkopikus testek sokaságát. Ezek a rendszerek a konkrét mikroszkopikus elrendeződésben különbözőek, de a mérhető makroszkopikus mennyiségek mindegyikben ugyanazok. Minden adott makroállapotban levő testhez elképzelhető tehát hasonló makroszkopikus testek olyan halmaza, melynek mindegyik eleme ugyanabban a makroállapotban van, de más és más mikroállapotot valósít meg, s minden megengedett mikroállapotnak megfelel legalább egy elem. Ezt a halmazt nevezzük *Gibbs-féle sokaságnak*.

A makroszkopikus rendszerekről úgy szerzünk információt, hogy méréseket végzünk rajtuk. A mérés bizonyos időintervallumban történik, mely nyilván sokkal nagyobb az atomi jelenségekre jellemző időknél. Termodinamikai egyensúlyban levő test esetén a mért érték független attól, hogy mikor mérünk és attól is, hogy mennyi ideig tart a mérés (ha már elég hosszú időintervallumokat használunk). Ezért a mért érték a megfelelő mikroszkopikus mennyiség időbeli átlagának tekinthető. A mérés ideje alatt a rendszer nyilván nagyon sok mikroállapotát megvalósítja, így azt várjuk, hogy az időbeli átlagolás helyett a sokaságra is átlagolhatunk. Megfogalmazzuk tehát a sokaságokkal kapcsolatos alapkövetelményt: A sokaságra vett átlagnak meg kell egyeznie egyetlen makroszkopikus testre vett időbeli átlaggal, vagyis a mért értékkel. Ha ez



a követelmény teljesül, akkor a nehezen kezelhető időbeli átlag helyett a sokaságra átlagolhatunk. A sokaság megválasztása bonyolult probléma. Az alábbiakban néhány egyszerű sokaságot vizsgálunk, és látni fogjuk, hogy az eredmények makroszkopikus testekre függetlenek a sokaság választásától.

A következő kérdés az, hogyan végezzük a sokaságra történő átlagolást. Ehhez meg kell mondanunk, hogy milyen  $\rho(j)$  valószínűséggel van a rendszer a  $j$ -edik mikroállapotban.  $\rho(j)$ -t eloszlásfüggvénynek nevezzük. Valamelyik állapot biztosan bekövetkezik, ezért a

$$\sum_j \rho(j) = 1 \quad (\text{II.11})$$

normálást használjuk. Az összegzés a makroszkopikus paraméterek által megengedett határok között veendő. Legyen  $A$  tetszőleges fizikai mennyiség, melynek a  $j$ -edik mikroállapotbeli értékét jelöljük  $A(j)$ -vel.  $\rho(j)$  ismeretében az átlagérték már kifejezhető:

$$\bar{A} = \sum_j A(j)\rho(j). \quad (\text{II.12})$$

Kvantumos tárgyalás esetén  $j$  az állapot teljes leírását adó kvantumszámok összessége ( $n$ ).

A klasszikus fázistérben bevezethető a  $\rho'(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  valószínűsége-sűrűség. Mivel egy cellán belül nem különböztetünk meg állapotokat,  $\rho'(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ -nek közelítőleg állandónak kell lennie minden olyan  $\mathbf{q}$ -ra és  $\mathbf{p}$ -re, melyek egy fáziscellához tartoznak.  $\rho'(\mathbf{q}, \mathbf{p})d\mathbf{q}d\mathbf{p}$  annak a valószínűsége, hogy a fázispont a  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  körüli  $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$  fázistérfogatban van.  $\rho'$ -t úgy normáljuk, hogy a megengedett tartományra vett integrálja 1-et adjon.  $\rho'$  helyett célszerűbb a vele arányos  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  mennyiséget használnunk. Különböző részecskékből álló rendszerben  $\rho$  definíciója az

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} = 1$$

összefüggés. Tudjuk, hogy egy fáziscella térfogata  $h^{3N}$ , s különböző részecskék esetén egy cella egy állapotnak felel meg. A fenti kifejezés ezért az állapotokra való összegzést jelenti, s ez van összhangban  $\rho(j)$  (II.11) normálásával. Klasszikus leírásmód esetén az  $A$  mennyiség  $\mathbf{q}$  és  $\mathbf{p}$  függvénye, ezért a várható érték:

$$\bar{A} = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}}.$$

Gyakran fogunk találkozni olyan rendszerrel, mely azonos részecskékből áll. Korábban már láttuk, hogy két azonos részecske megcserélésével (vagyis koordinátáik megcserélésével) nem kapunk új állapotot, tehát  $N!$  megfelelő fáziscella jelent egy állapotot.  $\rho$  normálása ennek megfelelően ilyenkor

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^{3N}} = 1, \quad (\text{II.13})$$

az  $A$  mennyiség várható értéke pedig

$$\bar{A} = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^{3N}} = 1. \quad (\text{II.13}')$$

A fenti kifejezésekben az integrál mindig a makroszkopikus paraméterek által megengedett tartományon veendő.

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy az állapotokra való összegzés kvantumos tárgyalás esetén az összes különböző kvantumszámra ( $n$ -re) történő összegezést jelenti.  $N$  azonos részecskét tartalmazó klasszikus rendszerben pedig a következő integrálra való áttérést:

$$\sum_j \longrightarrow \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^{3N}}$$

(ha  $N_1, \dots, N_k$  számú különböző részecskével van dolgunk, akkor  $N!$  helyett  $N_1! \dots N_k!$  áll ( $\sum_i N_i = N$ ), s ha az összes részecske különböző, akkor  $N_1! \dots N_N! = 1$ ).

Az állapotokra történő fenti összegezés összhangban van az állapotok számának (II.3) és (II.4) kifejezésével.

A sokaságokat egyértelműen megadjuk, ha ismerjük  $\rho(j)$ -t, illetve  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ -t, az eloszlásfüggvényt. A követelmény ezek szerint azt jelenti, hogy  $\rho$ -t úgy kell megválasztani, hogy az ezzel számolt, sokaságra vett átlag megegyezzen az időbeli átlaggal.

### II.3. A mikrokanonikus sokaság

Most rátérünk az egyik alapvető sokaság, a mikrokanonikus sokaság definiálására. Első feladatunk  $\rho(j)$  meghatározása lesz. Tekintsünk egy zárt rendszert, melynek energiája  $E$  és  $E + \delta E$  közé esik, a térfogatot és az egyes komponensek részecskeszámát adottnak tekintjük. (A fejezet elején tett megkötések továbbra is fennállnak, így az is, hogy termodinamikai egyensúlyban van a rendszer.) Képzeljük el az ezen makroállapotot megvalósító sokaságot! Az  $E$  és  $E + \delta E$  közé eső állapotok közül egyik sem kitüntetett, ezért feltesszük, hogy a különböző mikroállapotok egyforma valószínűséggel következnek be. Az eloszlásfüggvény tehát konstans az  $(E, E + \delta E)$  intervallumban, és nulla ezen kívül:

$$\rho(j) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, \delta E)}, & \text{ha } E \leq E_j \leq E + \delta E; \\ 0, & \text{egyébként.} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

A (II.14)-gyel definiált sokaságot nevezzük mikrokanonikusnak.  $\Omega(E, \delta E)$  (II.3), ill. (II.4) definíciója alapján látható, hogy a fenti  $\rho(j)$  (II.11), ill. (II.13) szerint normált.

A konkrét tapasztalat azt mutatja, hogy ez a sokaság helyesen írja le a különböző zárt rendszereket.

A (II.14) összefüggés bevezetésekor használt föltevés annak az általános elvnek felel meg, hogy amennyiben a rendszerről szerzett információnk nem teljes, tehát például az  $f_i$  fizikai mennyiségekről csak annyit tudunk, hogy értékei  $F_i$  és  $F_i + \delta F_i$  közé esnek, akkor az ezzel összhangban lévő mikroállapotok egyike sem kitüntetett, tehát csak azt mondhatjuk, hogy ezek mind egyforma valószínűséggel következnek be. Ez az ún. *a priori egyenlő valószínűségek elve*. Röviden így fogalmazhatjuk: a rendszer minden olyan mikroállapotát egyenlő valószínűséggel veszi föl, amely a róla szerzett, nem teljes információval összegeztethető. Az a priori egyenlő valószínűségek elve a statisztikus fizika alapvető posztulátuma.

Nem térünk ki annak részleteire, hogy az a priori egyenlő valószínűségek elve összhangban van azzal a követelménnyel, hogy a sokaságra vett átlagnak meg kell egyeznie az időbeli átlaggal, csak megemlítjük, hogy az a priori egyenlő valószínűségek elve megalapozható a folyamatok konkrét, időbeli lefolyásának vizsgálatával a nemegyensúlyi statisztikus fizika keretein belül (master egyenlet).

Legyen  $x$  tetszőleges (extenzív) fizikai mennyiség. Gyakran előfordul az az eset, hogy meg kell határozni, milyen valószínűséggel vesz fel a rendszer, vagy valamilyen alrendszere, egy előre adott  $x_k$  értéket. Ehhez először meg kell határozni az  $x_k$ -t megvalósító azon állapotok számát, melyek összhangban vannak a teljes rendszer makroszkopikus paramétereivel (az energia  $E$  és  $E + \delta E$  közé esik, és a többi mért extenzív mennyiség is adott). Jelölje ezt

$$\Omega(E, \delta E, x_k).$$

Az összes állapotok száma nyilván:

$$\Omega(E, \delta E) = \sum_k \Omega(E, \delta E, x_k).$$

A posztulátum szerint  $E$  és  $E + \delta E$  között minden állapot egyformán valószínű, így ez az  $x_k$ -t megvalósító állapotokra is igaz. Ezért annak a valószínűsége, hogy az  $x$  mennyiség éppen az  $x_k$  értéket vegye föl

$$P(x_k) = \frac{\Omega(E, \delta E, x_k)}{\Omega(E, \delta E)}. \quad (\text{II.15})$$

Az  $x$  mennyiség átlaga ezek szerint:

$$\bar{x} = \sum_k x_k P(x_k). \quad (\text{II.16})$$

Mielőtt tovább mennénk, foglaljuk össze az egyensúlyi statisztikus fizika lényeges feltevéseit!

**I. posztulátum:** *A magukra hagyott testek a termodinamikai egyensúly állapotaiba kerülnek.*

**II. posztulátum:** *Egyensúlyi állapotban a rendszer minden olyan mikroállapotát egyenlő valószínűséggel veszi föl, amely a róla szerzett, nem teljes információval összeegyeztethető.*

Ennek eddig tárgyalt legfontosabb következményei a mikrokanonikus sokaság (II.14) eloszlásfüggvénye és a (II.15) valószínűség.

A továbbiakban fontos szerepet játszik a makroszkopikus testek két tulajdonsága is.

**I. tulajdonság:** *Zárt makroszkopikus testre az összes  $E$  és  $E + \delta E$  közötti állapotok száma nagyon jó közelítéssel megegyezik a legvalószínűbb állapotot megvalósító állapotok számával.*

Ez például azt jelenti, hogy ha az egész rendszert két makroszkopikus alrendszerre bontjuk, s az egyikben az  $x$  mennyiség értéke  $x_1$ , akkor

$$\Omega(E, \delta E) \equiv \sum_{x_1} \Omega(E, \delta E, x_1) = \max_{x_1} \Omega(E, \delta E, x_1) \equiv \Omega(E, \delta E, \tilde{x}_1), \quad (\text{II.17})$$

ahol  $\tilde{x}_1$  az az érték, amely maximálissá teszi  $\Omega(E, \delta E, x_1)$ -et.

**Következmény:** (II.17) csak úgy teljesülhet, ha  $\Omega(E, \delta E, x_1)$   $x_1$ -nek nagyon éles (Dirac-delta szerű) függvénye. Ebből viszont az következik, hogy  $x_1$  szórásra nagyon kicsi, vagyis a várható érték és az átlag az alrendszer minden extenzív mennyiségére jó közelítéssel megegyezik:

$$\tilde{x}_1 = \bar{x}_1$$

Ez egyben azt is jelenti, hogy van értelme egy alrendszer extenzív paramétereinek adott értékéről beszélni, hiszen nagyon nagy valószínűséggel az átlagos értéket vesszük föl.

**II. tulajdonság:** *A makroszkopikus testek állapotszáma az extenzív mennyiségek nagyon gyorsan növekvő függvénye. Az energiától való függés, ha  $E \gg E_0$ ,*

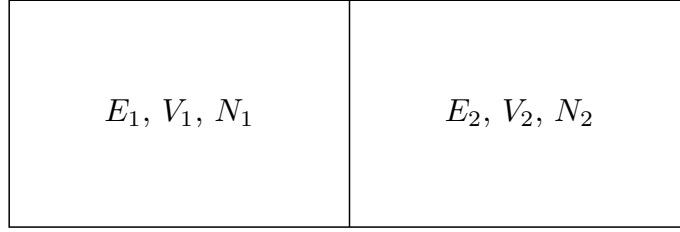
$$\Omega(E) \propto E^{\alpha f}.$$

Azok a rendszerek, melyek állapotszáma nem ilyen típusú, nem követik a szokásos, termodinamikai viselkedést. (Pl: exponenciálisan növekvő  $\Omega(E)$  esetén léteznie kell maximális hőmérsékletnek.) Az I. és II. tulajdonság nem tekinthető teljesen függetlennek: (II.17) ugyanis olyan rendszerekre is igaz, melyekre (II.7) nem áll fenn, másrészt viszont, ha (II.7) szerint

$$\ln \Omega(E, \delta E) \approx \alpha f \ln E + \ln \delta E,$$

akkor ebből már (II.17) következik. Ez utóbbit bebizonyítjuk abban az esetben, amikor az egyik alrendszer energiája felel meg  $x$ -nek. Álljon zárt rendszerünk két olyan

$E, V, N$



alrendszerből, melyek energia cseréjére képesek. Legyen ezek térfogata és részecske-száma  $V_1, N_1 = f_1/3$ , illetve  $V_2, N_2 = f_2/3$ . Az alrendszerek makroszkopikusak, ezért kölcsönhatási energiájuk, mely a rövid hatótávolságú erők miatt a felületükkel arányos, a felület/térfogat arány kicsinysége miatt elhanyagolható a belső energiájukhoz képest. Ha mindegyik alrendszer energiáját  $\delta E$  bizonytalansággal ismerjük, s az egyik energia  $E_1$  és  $E_1 + \delta E$ , a másik  $E_2$  és  $E_2 + \delta E$  közé esik, akkor a teljes rendszer zártsága miatt igaznak kell lennie az

$$E \leq E_1 + E_2 \leq E + 2\delta E$$

egyenlőtlenségnek. Az 1. rendszer minden egyes  $E_1$  energiájú állapotához a másik rendszer  $\Omega_2(E - E_1, \delta E)$  számú állapota tartozik, de az 1. rendszerben  $\Omega(E_1, \delta E)$  állapot lehetséges, ezért a teljes rendszer adott  $E_1$ -hez tartozó állapotainak száma

$$\Omega(E, 2\delta E, E_1) = \Omega_1(E_1, \delta E)\Omega_2(E_2, \delta E). \quad (\text{II.18})$$

Ez az összefüggés azt fejezi ki, hogy egyensúlyban a két rendszer közelítőleg függetlennek vehető. Egyik energiát sem ismerjük pontosan, ezért  $E_1$  és  $E_2$  lehetséges értékeit  $\delta E$  intervallumokra osztjuk, s ezen belül közelítőleg állandónak vesszük. Jelentse  $E^{(i)}$  az  $i$ -edik ilyen intervallumbeli  $E_1$ -értéket s tegyük föl, hogy  $E_2$  legkisebb értéke 0. Az összes állapotok száma ekkor:

$$\Omega(E, 2\delta E) = \sum_{i=1}^{E/\delta E} \Omega_1(E^{(i)}, \delta E)\Omega_2(E - E^{(i)}, \delta E).$$

Legyen az  $\Omega(E, 2\delta E, E_1)$  maximumához tartozó érték  $\tilde{E}_1$ . Ekkor  $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$ . Az összegzés  $E/\delta E$  tagból áll, ezért igaz a következő becslés:

$$\Omega_1(\tilde{E}_1, \delta E)\Omega_2(\tilde{E}_2, \delta E) \leq \Omega(E, 2\delta E) \leq \frac{E}{\delta E}\Omega_1(\tilde{E}_1, \delta E)\Omega_2(\tilde{E}_2, \delta E).$$

Az egyenlőtlenség logaritmusát véve a jobboldal  $\ln(E/\delta E)$ -vel nagyobb, mint a baloldal.  $E$  extenzív mennyiség, ezért

$$E \propto f_1 + f_2 = f.$$

$\delta E$  független  $f$ -től, így a jobboldalon  $\ln f$  szerepel. Ha mindkét makroszkopikus alrendszerre igaz (II.7), akkor

$$\ln \Omega_1(E_1, \delta E) = \mathcal{O}(f) + \ln \delta E, \quad \ln \Omega_2(E_2, \delta E) = \mathcal{O}(f) + \ln \delta E,$$

és  $f$  nagy értéke miatt  $f$  mellett  $\ln f$  jogosan hagyható el. (Ha  $f = 10^{23}$ , akkor  $\ln f = 55$ .) Azt látjuk, hogy az összeg egy tagjával helyettesíthető, vagyis jó közelítéssel:

$$\Omega(E, 2\delta E) \approx \Omega(E, 2\delta E, \tilde{E}_1) = \Omega_1(\tilde{E}_1, \delta E)\Omega(\tilde{E}_2, \delta E).$$

Ez éppen (II.17) az  $x_1 = E_1$  esetben.

A posztulátumokból és a tulajdonságokból a statisztikus fizika többi törvényszerűségére már levezethető. A posztulátumokat a belőlük levont következtetések mindeütt igazolják.

#### II.4. Egyensúlyi feltételek, az entrópia és a fundamentális egyenlet

Tekintsünk egy zárt rendszert, melyet ténylegesen vagy gondolatban, valamiféle módon két alrendszerre osztottunk. A felosztás különböző kényszereket jelent: rögzíthetjük például az alrendszerek energiáját, vagy részecskeszámát, vagy térfogatát, ill. ezek megfelelő kombinációit egyszerre is. Általánosan azt mondhatjuk, hogy a kényszer az extenzív mennyiségek eloszlását szabályozza a két alrendszer között. Jelöljük  $x_i$ -vel az 1. alrendszer előírt extenzív paramétereit. A teljes rendszer állapotainak száma akkor az  $x_i$ -ktől is függ:  $\Omega = \Omega(E, V, N, x_1, x_2, \dots)$ . Ha valamelyik kényszert (pl.  $x_1$ -et) megszüntetjük, az állapotok száma nem csökkenhet, hiszen  $\Omega(E, V, N, x_2, \dots)$  lesz, s ebben azok az állapotok is szerepelnek, melyek a kényszernek nem feleltek meg. Más  $\Omega$ -hoz nyilván más mérhető mennyiségek tartoznak, így a kényszer megszüntetését általában makroszkopikus változások is követik, a rendszer új makroállapotba kerül.

Az  $x_1$  paraméternek van azonban egy olyan  $\tilde{x}_1$  értéke, melyre  $\Omega(E, V, N, \tilde{x}_1, x_2, \dots)$  maximális. Ha a kényszer eleve az  $\tilde{x}_1$ -nak megfelelő mennyiségeket írta elő, a kényszer eltávolítása után az állapotok száma most is nő, de makroszkopikus rendszerekben a legvalószínűbb állapotot megvalósító állapotok száma és az összes állapotok száma jó közelítéssel megegyezik (I. tulajdonság, (II.17)), így  $\Omega(E, V, N, x_2, \dots) \approx \Omega(E, V, N, \tilde{x}_1, x_2, \dots)$ , tehát  $\Omega$  gyakorlatilag állandó marad. Ez azt jelenti, hogy a kényszer megszüntetése nem okoz semmilyen makroszkopikus változást, így természetes, hogy a két alrendszer közötti egyensúlyi feltételének azt tekintjük, amikor a megfelelő extenzív mennyiség a legvalószínűbb értékét veszi föl. Természetesen egyszerre több kényszert is meg lehet szüntetni.

Vizsgáljuk először azt az esetet, amikor az alrendszerek térfogata, részecskeszáma és energiája is rögzített, de a kényszer megszüntetése csak az energiacsereét teszi lehetővé. A gyakorlatban ez úgy valósítható meg, hogy az alrendszerek közötti szigetelő falat jó hővezető fallal cseréljük föl. Annak a valószínűsége, hogy az 1. rendszer energiája  $E_1$  legyen, (II.15) szerint

$$P(E_1) = \frac{\Omega(E, 2\delta E, E_1)}{\Omega(E, 2\delta E)}.$$

(II.18) alapján

$$\Omega(E, 2\delta E, E_1) = \Omega_1(E_1, \delta E)\Omega_2(E - E_1, \delta E). \quad (\text{II.19})$$

Határozzuk meg, milyen összefüggés van a két alrendszer állapotszáma között, ha  $P(E_1)$  maximális, vagyis ha  $E_1$  legvalószínűbb értékét veszi fel. Az I. tulajdonság következménye miatt

$$\tilde{E}_1 = \bar{E}_1.$$

Célszerű  $P$  logaritmusával számolni:

$$\ln P = \ln \Omega_1(E_1, \delta E) + \ln \Omega_2(E_2, \delta E) + \text{állandó},$$

ahol  $E_2 = E - E_1$ . A legvalószínűbb  $E_1$ -re  $\ln P$  maximális:

$$\left. \frac{\partial \ln P(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\tilde{E}_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, \delta E)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\tilde{E}_1=\bar{E}_1} - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2, \delta E)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\tilde{E}_2=\bar{E}_2}.$$

Definiáljuk a következő mennyiséget:

$$\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega(E, \delta E)}{\partial E}. \quad (\text{II.20})$$

A legvalószínűbb állapot megvalósulásának tehát az a feltétele, hogy  $\beta$  mindkét alrendszerben ugyanakkora legyen:

$$\beta_1(E_1) = \beta_2(E_2).$$

Tudjuk, hogy két energiacsere képes rendszer között az egyensúly feltétele hőmérsékletük megegyezése, ezért célszerű a következő meghatározás:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (\text{II.21})$$

Itt egyelőre csak definiáltuk az abszolút hőmérsékletet, de a továbbiakban be is fogjuk látni, hogy ez azonos a termodinamikai mennyiséggel. ( $k_B$  az ún. Boltzmann-állandó:  $1.381 \cdot 10^{-23}$  J/fok.)

A makroszkopikus testekre a II. tulajdonság szerint

$$\Omega(E, \delta E) \approx E^{\alpha f} \delta E.$$

Ebből

$$\ln \Omega(E, \delta E) = \alpha f \ln E + \text{állandó},$$

vagyis

$$\beta = \frac{\alpha f}{E}, \quad k_B T = \frac{E}{\alpha f}.$$

A hőmérséklet alapvető fizikai jelentése tehát az, hogy  $k_B T$  körülbelül a rendszer egy szabadsági fokára jutó átlagenergiát adja meg.

Tetszőleges zárt rendszer *entrópiáját* a következőképpen definiáljuk:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E). \quad (\text{II.22})$$

Erről a mennyiségről meg fogjuk mutatni, hogy azonos a termodinamikai entrópiával. Láttuk, hogy  $\Omega(E, \delta E)$  a makroállapotot leíró mennyiségektől, vagyis az extenzív mennyiségektől függ.  $S$  természetes változói ezért szintén  $E$ ,  $V$ ,  $N$  és a többi extenzív mennyiség. (II.20) és (II.21) felhasználásával a hőmérséklet kifejezhető az entrópiával:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad (\text{II.23})$$

ami jól ismert összefüggés. A továbbiakban, ha termodinamikai mennyiségekről beszélünk, nem használunk megkülönböztető jelölést az átlagos mennyiségekre, hiszen a termodinamika úgyszólván csak ezekre vonatkozik.

Megvizsgáljuk az entrópia néhány alapvető tulajdonságát. A (II.22) definíció látszólag még nem egyértelmű, hiszen  $S$  függ  $\delta E$  választásától. Most belátjuk, hogy makroszkopikus testekre a  $\delta E$  okozta eltérés elhanyagolható.

Vizsgáljuk ugyanazt az állapotszámot két különböző  $\delta E_1$  és  $\delta E_2$  bizonytalansággal! Ha mind  $\delta E_1$ , mind  $\delta E_2$  sokkal kisebb, mint  $E$ , akkor (II.5) alapján:

$$\Omega(E, \delta E_1) = \omega(E) \delta E_1, \quad \Omega(E, \delta E_2) = \omega(E) \delta E_2.$$

Ebből

$$\ln \Omega(E, \delta E_1) = \ln \omega(E) + \ln \delta E_1, \quad \ln \Omega(E, \delta E_2) = \ln \omega(E) + \ln \delta E_2.$$

A két kifejezés közötti különbség  $\ln(\delta E_1/\delta E_2)$ . Vegyünk két olyan  $\delta E$ -t, melyek hányadosa a szabadsági fokok számának nagyságrendjébe esik. Ez nyilván sokkal nagyobb, mint a reális eset.  $f$  tipikus értéke  $10^{24}$ , és  $\ln 10^{24} = 55$ . Ha a rendszer makroszkopikus,

$$\ln \omega(E) \propto \alpha f = \alpha \cdot 10^{24}$$

(II.tulajdonság), s ehhez képest az 55 elhanyagolható. Ekkor tehát a két különböző  $\delta E$ -vel definiált entrópia közötti különbség is elhanyagolható. (Az eltérés olyan kicsi, hogy mérésel nem mutatható ki.) Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy  $\delta E$  nem játszik lényeges szerepet az entrópiában, s így a (II.22) definíció egyértelmű.  $\delta E$ -t ezentúl nem is írjuk ki.

(II.10) felhasználásával a makroszkopikus testekre jellemző II. tulajdonság így írható:

$$\ln \Omega_0(E) = \alpha f \ln E + \ln \frac{E}{\alpha f + 1} + \text{állandó.}$$



Másrészt

$$\ln \Omega(E) = \alpha f \ln E + \ln \delta E + \text{állandó}.$$

Az  $\delta E f/E$  arány biztosan kisebb  $f$ -nél, ezért a két kifejezés közötti különbség  $f$  mellett ismét nagyon kicsi. Ez azt jelenti, hogy az entrópia definiálható így is:

$$S = k_B \ln \Omega_0(E) = k_B \ln \omega(E). \quad (\text{II.24})$$

(A második egyenlőség azt fejezi ki, hogy  $S$  független  $\delta E$ -től.) Mindezek, az első pillantásra meglepő összefüggések lényegében a nagy számok szokatlan tulajdonságainak következményei.

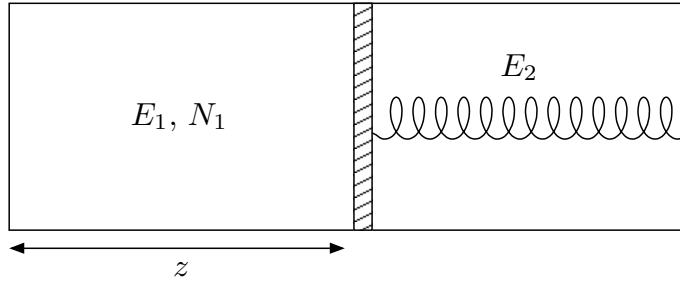
Belátjuk, hogy az entrópia extenzív mennyiség, vagyis két alrendszerre összeadódik. A legvalószínűbb  $\tilde{E}_1$ -hoz tartozó állapotok száma:

$$\Omega(E, \tilde{E}_1) = \Omega_1(\tilde{E}_1) \Omega_2(\tilde{E}_2), \quad \tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1.$$

Ez azonban az I. tulajdonság szerint jó közelítéssel az összes állapotok száma,  $\Omega(E)$ , így

$$S = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln \Omega(E, \tilde{E}_1) = S_1 + S_2.$$

Vizsgáljuk meg, mi a legvalószínűbb eloszlás olyan alrendszerek között, melyek térfogata is változhat! Az egyszerűség kedvéért legyen a 2. alrendszer egy ideális dugattyúval összekötött rugó (vákumban), s legyen a tartály keresztmetszete mindenütt  $A$ . A kölcsönhatási energia most is elhanyagolható, ezért  $E = E_1(z) + E_2(z)$ .



Jelöljük az 1. rendszer állapotainak számát a  $z$ -hez tartozó helyzetben  $\Omega(E_1, z)$ -vel. A rugó egy szabadsági fokú, ezért  $\Omega_2(E_2, z) = 1$ .  $z$  tulajdonképpen a térfogatot méri. A  $z$  térfogat valószínűsége (II.15)-nek megfelelően

$$P(z) = \frac{\Omega(E_1, z)}{\Omega(E)}$$

(ez tulajdonképpen a II. posztulátum). A legvalószínűbb állapotban:

$$\left. \frac{d \ln \Omega(E_1, z)}{dz} \right|_{E_1 = \tilde{E}_1, z = \tilde{z}} = 0.$$

Az I. tulajdonság alapján  $\tilde{E}_1 = \bar{E}_1$ ,  $\tilde{z} = \bar{z}$ , s így

$$\left[ \left( -\frac{\partial \ln \Omega(E_1, z)}{\partial E_1} \right) \frac{\partial E_2(z)}{\partial z} + \frac{\partial \ln \Omega(E_1, z)}{\partial z} \right]_{E_1=\bar{E}_1, z=\bar{z}} = 0.$$

$|\partial E_2(z)/\partial z|$  a klasszikus mechanika szerint a rugó által a dugattyúra kifejtett  $F$  erőt jelenti. Az egész egyenletet  $k_B/A$ -val szorozva, és (II.20)-at használva azt kapjuk, hogy

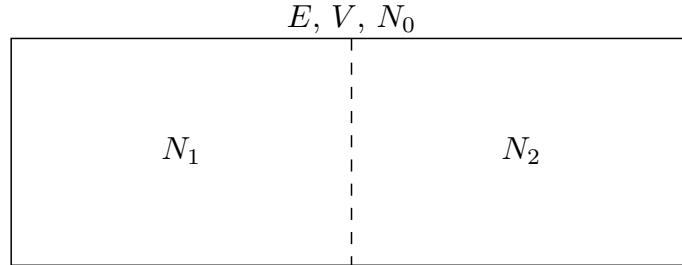
$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E_1} = \frac{F/A}{T},$$

ahol  $S = k_B \ln \Omega(E_1, z)$ . A mechanikai egyensúly feltétele az erők egyenlősége. Tehát  $F/A$ -nak meg kell egyeznie az edényben lévő gáz nyomásával. Ezzel összhangban vagyunk, ha a nyomást a következőképpen definiáljuk:

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}. \quad (\text{II.25})$$

Látni fogjuk, hogy  $p$  azonos a szokásos nyomással.

Térjünk át most arra az esetre, amikor az alrendszerek részecskék cseréjére és energiacserére is képesek, de a térfogatuk állandó. Az egyszerűség kedvéért tegyük föl, hogy a részrendszerek energiája éppen a legvalószínűbb érték, tehát hőmérsékletük legyen azonos. Ez azt jelenti, hogy az állapotok száma csak a részecskeszámától függ (a teljes rendszer adatain kívül).



A zártság miatt  $N_0 = N_1 + N_2$ . Annak  $P(N_1)$  valószínűsége, hogy az 1. rendszer részecskeszáma  $N_1$  legyen, (II.15) szerint:

$$P(N_1) = \frac{\Omega(E, N_0, N_1)}{\Omega(E, N_0)}.$$

Adott  $N_1$  esetén a 2. rendszer állapotainak száma  $\Omega_2(\tilde{E}_2, N - N_1)$ , de az 1. rendszerben ugyanekkor  $\Omega_1(\tilde{E}_1, N_1)$  állapot lehetséges, ezért (II.18)-hoz hasonlóan a teljes rendszer állapotainak száma:

$$\Omega(E, N_0, N_1) = \Omega_1(\tilde{E}_1, N_1) \Omega_2(\tilde{E}_2, N_0 - N_1).$$

A legvalószínűbb  $\tilde{N}_1$  értékre  $P(N_1)$  maximális, tehát

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \left[ \ln \Omega_1(\tilde{E}_1, N_1) + \ln \Omega_2(\tilde{E}_2, N_2) \right] \Big|_{N=\tilde{N}} = 0,$$

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(\tilde{E}_1, N_1)}{\partial N_1} \Big|_{N_1=\tilde{N}_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(\tilde{E}_2, N_2)}{\partial N_2} \Big|_{N_2=\tilde{N}_2=N-\tilde{N}_1}.$$

Definiáljuk az  $\alpha$  mennyiséget tetszőleges,  $N$  részecskét tartalmazó rendszerre:

$$\alpha(N) = \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N} \right)_{E, V}.$$

Makroszkopikus testekről van szó, s ezért az I. tulajdonság szerint

$$\bar{N}_1 = \tilde{N}_1.$$

A legvalószínűbb értékekre tehát:

$$\alpha_1(\bar{N}_1) = \alpha_2(\bar{N}_2).$$

A részecskecsere képes azonos hőmérsékletű rendszerek között az egyensúly feltétele a kémiai potenciál kiegyenlítődése. Ezzel összhangban vagyunk, ha a kémiai potenciált így definiáljuk:

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Így (II.22) szerint:

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (\text{II.25}')$$

(II.24), (II.25) és (II.25') segítségével felírhatjuk tetszőleges makroszkopikus rendszer entrópiájának megváltozását. Ez az energia, térfogat és részecskeszám megváltozása miatt jön létre, ezért:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} dN$$

$$= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (\text{II.26})$$

Ez az összefüggés az ún. *fundamentális egyenlet*. Két “közel eső” egyensúlyi állapot állapotjelzői között lévő kapcsolatot fejezi ki, függetlenül attól, hogyan került a rendszer egyensúlyba.  $S$  extenzív voltából és  $T, p$  valamint  $\mu$  definíciójából már következik, hogy  $T, p$  és  $\mu$  intenzív mennyiségek.

Ha többfajta részecskéből áll a rendszer, s ezek száma  $N_1, \dots, N_j, \dots, N_l$ , kémiai potenciáljuk  $\mu_1, \dots, \mu_j, \dots, \mu_l$ , akkor az entrópiaváltozás természetesen így módosul:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_{j=1}^l \frac{\mu_j}{T}dN_j, \quad \frac{\mu_j}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E, V, N_i (i \neq j)}. \quad (\text{II.26}')$$

Eddig a mikrokanonikus sokasággal leírható zárt rendszereket vizsgáltuk, s látuk, hogy az alapvető mennyiség az  $\Omega(E)$  állapotszám, melyből a  $\rho$  eloszlásfüggvény is és az entrópia is meghatározható. Ez utóbbi ismerete azután már a rendszer teljes termodinamikai tárgyalását lehetővé teszi.

A (II.22) definíciót konkrét rendszerekre alkalmazzuk. Az ideális gáz (II.6) állapotszámából:

$$S(E, V, N) = k_B N \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{3N} + \ln \frac{\sqrt{2\pi m^3} e^{5/2}}{h^3} \right\}.$$

A klasszikus lineáris oszcillátorokra pedig (II.6') szerint

$$S(E, N) = k_B N \left\{ \ln \frac{E}{N} - \ln \frac{e}{\hbar\omega} \right\}.$$

(II.23) segítségével az energia hőmérsékletfüggése is megadható. Az ideális gázban:

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

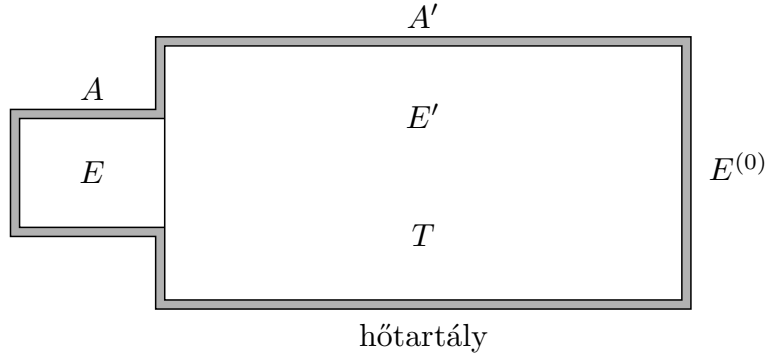
oszcillátorok esetén:

$$E = N k_B T.$$

Mindkettő jólismert eredmény.

## II.5. A kanonikus sokaság

A *kanonikus* sokaság a környezetükkel *termikus* kapcsolatban lévő testek leírására alkalmas. Képzeljünk el egy makroszkopikus rendszert ( $A$ -t), mely egy nála sokkal nagyobb rendszerrel ( $A'$ -vel) van kapcsolatban, s ez a kapcsolat csak energiacserét enged meg. Tegyük föl, hogy a két rendszer együttesen zárt rendszert alkot. Ez azt jelenti, hogy az egész leírására a mikrokanonikus sokaságot kell használnunk. A nagy rendszert hőtartálynak nevezzük. Általában a testek környezete felel meg a hőtartálynak.



$A$ -t általában elég nagynak kell választani ahhoz, hogy a két rendszer közötti kölcsönhatási energia, mely a rövid hatótávolságú erők miatt a felülettel arányos, elhanyagolható legyen  $A$  belső energiájához képest.  $A$  energiája ugyanakkor nyilván nagy valószínűséggel sokkal kisebb, mint  $A'$ -é:

$$E^{(0)} = E + E', \quad E \ll E^{(0)}, \quad E \ll E', \quad E' \approx E^{(0)},$$

ahol  $E^{(0)}$  a teljes rendszer energiája. Az  $A$ -t leíró sokaságot akkor adjuk meg, ha meghatározzuk, milyen  $\rho(i)$  valószínűséggel van  $A$  az  $i$ -edik állapotban. A posztulátumok, illetve a tulajdonságok ismeretében ez a valószínűség már levezethető.

Tegyük föl, hogy  $A$  az  $i$ -edik állapotban van, s ehhez az  $E_i$  energia tartozik, valamilyen bizonytalansággal.  $A'$  ugyanekkor  $\Omega'(E^{(0)} - E_i)$  különböző állapottal rendelkezik. Az összes állapotok száma  $\Omega^{(0)}(E^{(0)})$ . Az adott bizonytalanságon belül az  $E^{(0)} - E_i$ -hez tartozó állapotokról azonban nincs semmilyen információnk, s ezért feltesszük, hogy egyformán valószínűek (II. posztulátum), tehát a keresett valószínűség:

$$\rho(i) = \frac{\Omega'(E^{(0)} - E_i)}{\Omega^{(0)}(E^{(0)})}. \quad (\text{II.27})$$

$E_i \ll E^{(0)}$ , ezért sorfejtést szeretnénk végezni.  $A'$  termodinamikai rendszer, így a II. tulajdonság miatt:

$$\Omega'(E^{(0)} - E) \propto (E^{(0)} - E)^{\alpha f'} = E^{(0)\alpha f'} \left(1 - \frac{E}{E^{(0)}}\right)^{\alpha f'}.$$

A kitevő nagyon nagy szám, ezért  $\Omega'$  sorfejtése csak akkor jogos, ha  $E f' / E^{(0)}$  is jóval kisebb, mint 1, ami túl erős megkötés lenne. A nehézség elkerülhető, ha nem  $\Omega'$ -t, hanem  $\ln \Omega'$ -t, illetve  $\ln \rho(i)$ -t fejtjük sorba, ami már  $E_i \ll E^{(0)}$  esetén is megtehető:

$$\ln \rho(i) = \text{állandó} + \ln \Omega'(E^{(0)}) - \left. \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E^{(0)}} E_i + \dots \quad (\text{II.28})$$

Definiáljuk a hőtartály hőmérsékletét, pontosabban  $\beta$  paraméterét, a következő módon:

$$\left. \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E^{(0)}} = \beta.$$

Más szavakkal ezt úgy mondhatjuk, hogy az  $A'$  rendszer olyan nagy, hogy energiája az  $A$  rendszerétől függetlenül állandónak tekinthető, s ennek megfelelően az  $A'$ -höz rendelhető hőmérséklet is állandó. Ez a tulajdonság indokolja a hőtartály elnevezést.  $\rho(i)$ -t (II.28)-ból meghatározva:

$$\rho(i) = C e^{-\beta E_i}.$$

$C$  kifejezhető lenne az állapotszámokkal is, de célszerűbb azt a feltételt használni, hogy  $\rho$  egyre normált:  $\sum_i \rho(i) = 1$  (az összegzés minden  $i$ -re kiterjed). Így

$$\rho(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad (\text{II.29})$$

ahol  $Z$  az ún. *állapotösszeg*:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (\text{II.30})$$

Ezek az összefüggések megadják a statisztikus fizika egyik legalapvetőbb eredményét, annak a valószínűségét, hogy a hőtartállyal termikus kapcsolatban lévő test  $i$ -edik állapotát veszi föl.  $\rho(i)$  definiálja a kanonikus sokaságot. A levezetésből látszik, hogy az eloszlás az anyagi minőségtől független.

Érdemes külön fölírni az állapotösszeget a kvantum- és a klasszikus fizikában:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{II.31})$$

( $n$  az állapotok teljes leírását adó kvantumszámok összessége),

$$Z = \int e^{-\beta E(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{N! h^f}. \quad (\text{II.32})$$

( $\mathbf{q}$ -ra,  $\mathbf{p}$ -re nincs megkötés, az egész térre integrálunk.) A (II.29) kanonikus eloszlást a továbbiakban sokat fogjuk használni különböző rendszerek konkrét tulajdonságainak meghatározására. Látni fogjuk, hogy  $Z$  ismeretében minden egyensúlyi mennyiség kiszámítható.

(II.29) levezetésében felhasználtuk, hogy  $E_i \ll E^{(0)}$ .  $E_i$  elvileg 0-tól  $E^{(0)}$ -ig változhat. Az  $E_i \ll E^{(0)}$  feltétel az I. tulajdonságon alapszik, vagyis azon, hogy  $E$ -nek az átlagtól eltérő értékei rendkívül (mérhetetlenül) kis valószínűséggel fordulnak csak elő,  $E_i \approx \bar{E}$ , vagyis az  $A$  rendszer energiájának fluktuációja kicsi. Most belátjuk, hogy ez a föltevés következetes, a (II.29)-cel számolt relatív szórás tényleg kis szám. Az átlagos energia:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (\text{II.33})$$

$Z$  ismeretében tehát az átlagenergia kiszámolható. Hasonlóan

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2.$$

Ebből a szórásnégyzet:

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{II.33}')$$

Az  $A$  rendszer térfogata állandó, és állandó térfogat melletti hőkapacitása

$$C_V \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V,$$

így azt kapjuk, hogy

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = k_B T^2 C_V. \quad (\text{II.34})$$

A szórásnégyzet és a hőmérséklet definíció szerint pozitív, így (II.34) alapján az energiának a hőmérséklet monoton növekvő függvényének kell lennie.  $\bar{E}$  és  $C_V$  extenzív mennyiségek, vagyis  $f$ -fel arányosak, ezért

$$\sqrt{\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (\text{II.35})$$

Ez azt jelenti, hogy csak azok az energiák lényegesek, melyek közel vannak  $A$  átlagenergiájához, s amelyek  $E^{(0)}$ -nál sokkal kisebbek. Ezzel tehát utólag igazoltuk a sorfejtés jogosságát.

A kis relatív szórás a makroszkopikus testek olyan alapvető tulajdonsága, hogy érdemes más oldalról is megvizsgálnunk. A továbbiakban fontos lesz annak  $P(E)$  valószínűsége is, hogy  $A$  valamilyen  $E$  energiájú állapotban legyen. Az  $E$ -hez tartozó állapotok száma legyen  $\Omega(E)$ . Ez úgy is fogalmazható, hogy  $E$ -hez  $\Omega(E)$  számú különböző állapot tartozik, tehát  $\Omega(E)$  lényegében a degeneráció fokát adja meg.

Ezek alapján:

$$P(E) = \Omega(E)\rho = \frac{\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)}{\Omega^{(0)}(E^{(0)})}. \quad (\text{II.36})$$

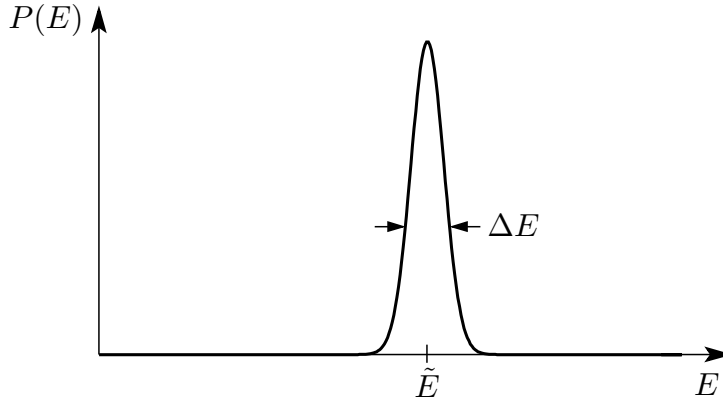
(II.29) felhasználásával:

$$P(E) = \frac{1}{Z}\Omega(E)e^{-\beta E}.$$

$P(E)$  fenti alakjából könnyen származtatható a legvalószínűbb energiát meghatározó egyenlet, vagyis az egyensúly feltétele. A  $\partial \ln P(E)/\partial E = 0$  egyenletből:

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = \beta. \quad (\text{II.36}')$$

Láttuk, hogy a termodinamikai rendszerekre  $\Omega(E) \propto E^{\alpha f}$  (II. tulajdonság). Ha  $E$  kicsi, akkor  $P(E)$  az  $\Omega(E)$  miatt kicsi, nagy  $E$ -re  $e^{-\beta E}$  vág le. Így  $P(E)$ -nek éles maximumának kell lennie, mert  $\Omega(E)$  és  $e^{-\beta E}$  gyorsan változó függvények. Grafikusan:



Legyen  $\epsilon = E - \tilde{E}$ ! Vizsgáljuk  $P(E)$  viselkedését a maximuma körül.  $P(E)$  gyorsan változó függvény, ezért nem azt, hanem logaritmusát fejtjük sorba:

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} \epsilon + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right|_{E=\tilde{E}} \epsilon^2 + \dots \quad (\text{II.36}'')$$



(II.36') alapján  $\epsilon$  együtthatója éppen  $\beta$ . Vezessük be a

$$\lambda = - \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right|_{E=\tilde{E}}$$

jelölést.

$$\ln P(E) = -\ln Z + \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta\epsilon - \frac{1}{2}\lambda\epsilon^2 - \beta E + \dots = \ln P(\tilde{E}) - \frac{1}{2}\lambda(E - \tilde{E})^2 + \dots,$$

$$P(E) = P(\tilde{E})e^{-\lambda(E-\tilde{E})^2/2}.$$

A legvalószínűbb (a maximális) érték körül tehát első közelítésben Gauss-eloszlást kapunk. Ez megfelel a központi határeloszlástétel speciális esetének. A tétel szerint ugyanis nagyon sok független valószínűségi változó eloszlása határesetben, bizonyos feltételek mellett (melyek most teljesülnek), mindig Gauss-eloszlás.

Fejezzük ki  $\lambda$ -t! Az I. tulajdonság szerint  $\tilde{E} = \bar{E}$ , s ezért közelíthetjük  $\lambda$ -t így:

$$\lambda \approx - \left. \frac{\partial \beta}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}}.$$

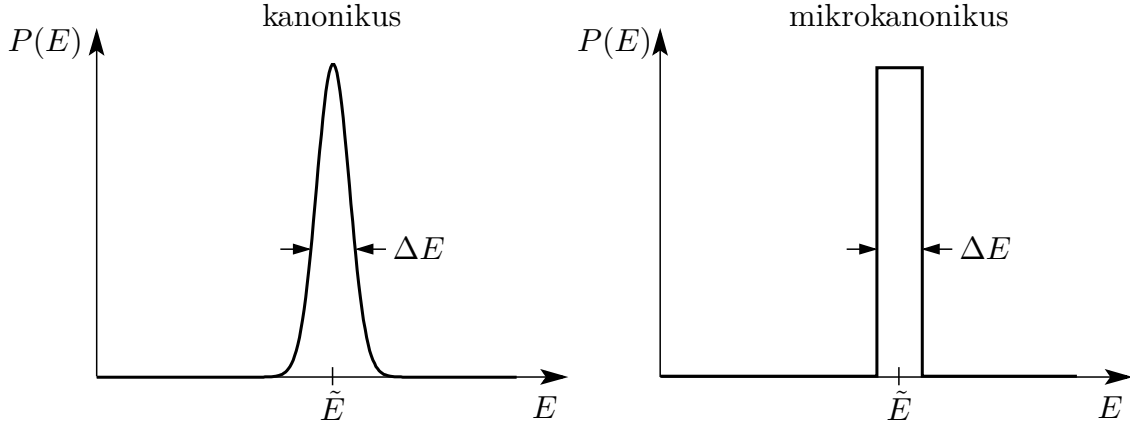
Ebből

$$\lambda^{-1} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V.$$

A  $P(E)$  görbe szélessége  $\Delta E \propto \lambda^{-1/2}$ , ugyanazt az eredményt kaptuk, mint (II.35)-ben:

$$\Delta E \approx \frac{\bar{E}}{\sqrt{f}}. \quad (\text{II.37})$$

Azt látjuk tehát, hogy a környezetével termikus kapcsolatban lévő rendszer energiája nagyon nagy valószínűséggel az átlagos energia, s az ettől való relatív eltérés  $\Delta E/\bar{E}$  nagyon kicsi. Ez azt jelenti, hogy az ilyen rendszer jó közelítéssel zártnak tekinthető a  $\Delta E$  energiabizonytalansággal, s a mikrokanonikus sokasággal is leírható. A mikrokanonikus sokaságban  $P(E)$  csak annyiban más, hogy  $E$  és  $E + \Delta E$  között  $P(E)$  állandó, egyébként pedig nulla. Mindkét valószínűség 1-re normált és nagyon éles, ezért a köztük lévő különbség elhanyagolható:



Makroszkopikus testre a fizikai mennyiségek függetlenek  $\delta E$ -től, ezért a  $\Delta E$  bizonytalanságú mikrokanonikus sokaság minden más  $\delta E$ -jű sokasággal ekvivalens. Így eljutottunk ahhoz a fölismeréshez, hogy a kanonikus és a mikrokanonikus sokaság egyenértékű a makroszkopikus rendszerek egyensúlyi leírása szempontjából.

Ez a meglepő tény összhangban van a termodinamikai egyensúlyról alkotott ismereteinkkel. Ha ugyanis az  $A$  és  $A'$  közötti falat hőszigetelővel helyettesítjük,  $A$  és  $A'$  is zárt alrendszer lesz, de a tapasztalat szerint semmi változás nem történik, feltéve, hogy eredetileg is egyensúlyban volt a rendszer. Matematikai szempontból, a sokaságok ekvivalenciája is a nagy számok egyik érdekes sajátosságának tekinthető.

Az eddigieket úgy is fogalmazhatjuk, hogy az eredmény nem függ az eloszlás megválasztásától, csak az a lényeges, hogy a makroszkopikus testek tulajdonságait használjuk föl.

Mostanáig nem esett szó az  $A$  rendszer hőmérsékletéről. Erre nem is volt szükség, hiszen a (II.29) eloszlás csak a hőtartály hőmérsékletét tartalmazza. A gyakorlatban többször előfordul az az eset, hogy  $A$  és  $A'$  között az egyensúly nagyon lassan áll be, sokkal lassabban, mint az egyes rendszerekben külön-külön. A konkrét megválasztása például úgy történhet, hogy  $A$  és  $A'$  közé rossz hővezetőből készült falat helyezünk el. Az egyensúly lassú beállása miatt az  $A$  rendszer közelítőleg zártnak tekinthető. Az  $E$  energiájú állapotokban  $A$  hőmérsékletét így definiáljuk:

$$\beta_A(E) = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}. \quad (\text{II.37}')$$

Ez egyértelmű függvénykapcsolatot jelent  $E$  és  $T_A$  között. Az előző fejezetben láttuk, hogy az egyensúly feltétele az, hogy  $E$  azt az  $\tilde{E}$  értéket vegye föl, melyre  $P(E)$  maximális. Ilyenkor a hőmérsékletek megegyeznek. Ezzel teljes összhangban van a  $P(E)$  konkrét alakjából levezetett (II.36') feltétel, hiszen  $\beta_A$  definíciója alapján (II.36') így írható:  $\beta_A(\tilde{E}) = \beta$ .

Az eddigieket úgy is értelmezhetjük, hogy abban az esetben, ha az  $A$  rendszer energiája az  $\tilde{E}$ -től eltérő  $E$  érték (s  $A$  önmagával egyensúlyban van), akkor  $A$  hőmérséklete a hőtartályétól eltérő lesz. Ilyen módon beszélhetünk a hőmérséklet fluktuációjáról.

A makroszkopikus testek leírásának tanulmányozása után vissza kell még térnünk arra a fontos esetre, amikor  $A$  nem makroszkopikus rendszer. Gyakran előfordul, hogy a kölcsönhatási energia ilyenkor is sokkal kisebb  $A$  belső energiájánál. Ez tulajdonképpen annak felel meg, hogy az  $A$ -t alkotó "részecskék" a hőtartállyal csak gyengén hatnak kölcsön. Az  $A$  rendszer maga is kicsi, ezért  $E$  energiája csak nagyon kis valószínűséggel lesz akkora, mint az  $A'$ -é. Ismét igazak tehát a következő összefüggések:

$$E^{(0)} = E + E', \quad E \ll E^{(0)}, \quad E \ll E', \quad E \approx E^{(0)}.$$

Ettől kezdve a fejezet elején bemutatott levezetés lépésenként megismételhető, s ismét (II.29)-et kapjuk.

Példaként vizsgáljuk azt az esetet, amikor az  $A$  rendszert az ideális gáz egyetlen atomja alkotja, a hőtartály szerepét pedig a többi atom tölti be. (II.30)-ból

$$Z_1 = \int e^{-\beta' p_1^2/2m} \frac{d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{q}_1}{h^3} = \frac{V}{h^3} \sqrt{2m\pi k_B T'}^3,$$

$$\rho(i) = \frac{e^{-\beta' p_1^2/2m} d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{q}_1}{V \sqrt{2m\pi k_B T'}^3}.$$

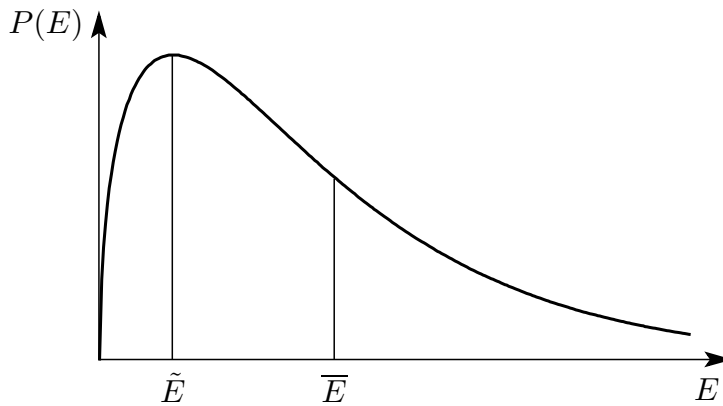
Annak a valószínűségét, hogy az atom energiája  $E = p_1^2/2m$  legyen, úgy kapjuk, hogy  $\rho(i)$ -t  $\mathbf{q}_1$  szerint integráljuk, s  $d^3 \mathbf{p}_1$ -et  $E$ -vel kifejezzük.

$$P(E)dE = \frac{2\pi}{\sqrt{\pi k_B T'}^3} \sqrt{E} e^{-\beta' E} dE.$$

Ezzel

$$\tilde{E} = \frac{1}{2} k_B T', \quad \text{és} \quad \bar{E} = \frac{3}{2} k_B T'.$$

A valószínűségi sűrűség tehát így ábrázolható:



Most konkrét példán is látjuk, hogy mikroszkopikus rendszerekben az energia eloszlásfüggvénye nem éles. (Ez igaz a többi extenzív paraméterre is.) Az  $E \ll E'$  egyenlőtlenségét most nem az támasztja alá, hogy a szórás kicsi, hanem az, hogy az

A rendszer maga is kicsi, s így gyakorlatilag semmi esélye sincs annak, hogy energiája makroszkopikus értéket vegyen föl. A simán változó eloszlásfüggvényből következik az is, hogy a makroszkopikus esetben a sokaságok egyenértékűségével kapcsolatosan alkalmazott gondolatmenet nem ismételtető meg, tehát mikroszkopikus rendszerek leírása szempontjából a sokaságok nem egyenértékűek.

A kanonikus sokaságot használva, levezetjük a klasszikus statisztikus fizika egyik lényeges összefüggését, az *ekvipartíció tételét*. Bontsuk föl a teljes energiát így:

$$E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f), \quad (\text{II.38})$$

és tegyük föl, hogy  $\epsilon_i$  négyzetesen függ  $p_i$ -től:

$$\epsilon_i(p_i) = b_i p_i^2.$$

A felbontás azt jelenti, hogy a teljes energiában  $p_i$  csak négyzetes alakban szerepel ( $E'$  már független  $p_i$ -től). A (II.38) szétválasztás rendszerint megtehető, hiszen derékszögű koordinátarendszert használva a kinetikus energiában  $\sum_i p_i^2/2m$  szerepel, s a kölcsönhatási energia általában az impulzusoktól független.  $\epsilon_i$  átlagát számoljuk:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{(N! h^f)^{-1} \int \epsilon_i(p_i) e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{(N! h^f)^{-1} \int e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{\int \epsilon_i(p_i) e^{-\beta \epsilon_i(p_i)} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i(p_i)} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f} \\ &= \frac{\int b_i p_i^2 e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i}{\int e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i. \end{aligned}$$

Az  $x = \beta^{1/2} p_i$  helyettesítéssel

$$\int e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int e^{-b_i x^2} dx = \beta^{-1/2} \cdot \text{állandó},$$

tehát

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$

( $b_i$ -től függetlenül). A levezetés ugyanígy elvégezhető akkor is, ha  $q_i$  csak  $b_i q_i^2$  típusú tagban szerepel az energiában. Az ekvipartíció tétele tehát azt mondja ki, hogy minden olyan "szabadsági fokra", mely  $q$ -tól vagy  $p$ -től négyzetesen függ,  $\frac{1}{2} k_B T$  átlagos energia jut. Ez az eredmény természetesen összhangban van a hőmérséklet szemléletes jelentésével is.

Ideális gázban egy atom energiája:

$$K = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

ezért

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

Az ekvipartíciós tétel nemcsak ideális gázra vonatkozik, így pl. tetszőleges folyadék egy atomjának átlagos kinetikus energiája a klasszikus tartományban szintén  $\overline{K} = \frac{3}{2}k_B T$ . A lineáris harmonikus oszcillátor energiája:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2.$$

Hőtartállyal kapcsolatba hozva az átlagos energiák

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{1}{2}k_B T, \quad \frac{1}{2}m\omega^2 \overline{q^2} = \frac{1}{2}k_B T,$$

tehát

$$\overline{E} = k_B T.$$

Az ekvipartíciós tétel csak akkor igaz, ha jogos a klasszikus fizika használata. Nézzük meg a kvantum oszcillátor példáján, mi a különbség a klasszikus esethez képest. A kvantumos esetben (l. (I.25))

$$\overline{E} = h\nu \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \right].$$

Nagyon alacsony hőmérsékleten  $\beta h\nu \gg 1$ , s

$$\overline{E} = h\nu \left[ \frac{1}{2} + e^{-\beta h\nu} + \dots \right].$$

$T = 0$  hőmérsékleten például  $E = \frac{1}{2}h\nu$ , véges érték. Akkor várjuk, hogy a kvantum oszcillátor klasszikus rendszernek tekinthető, ha a nívók közötti távolság jóval kisebb az átlagos energiánál. Valóban, ha  $\beta h\nu \ll 1$ , akkor

$$\overline{E} = h\nu \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta h\nu} + \dots \right] \approx \frac{1}{\beta} = k_B T,$$

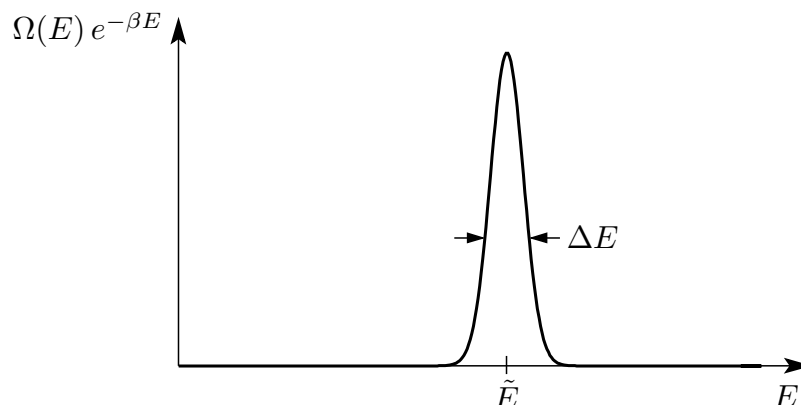
s visszkapjuk az ekvipartíciós tétel eredményét. (Látjuk, hogy nullponti energia elhanyagolása jogos a klasszikus határesetben.)

## II.6. A szabad energia és a fundamentális egyenlet

Az állapotösszegben áttérünk az energia szerinti összegezésre. Az  $E$  energiához  $\Omega(E)$  különböző állapot tartozik, ezért

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}.$$

Már láttuk, hogy az összegezendő függvény nagyon éles maximummal rendelkezik az  $E = \tilde{E}$  helyen, és szélessége  $\Delta E$  (II.37).



Az állapotszám  $\Omega(E, \delta E) = \omega(E) \delta E$ , ha  $\delta E \ll E$ . Megmutattuk, hogy  $\Delta E \ll E$ , ezért  $\Delta E$ -n belül a függvény értéke közelítőleg állandónak tekinthető, s az összeg:

$$Z \approx \omega(\tilde{E}) e^{-\beta \tilde{E}} \Delta E,$$

$$\ln Z \approx \ln \omega(\tilde{E}) - \beta \tilde{E} + \ln \Delta E.$$

Mivel  $\tilde{E}$  arányos  $f$ -fel, (II.37) szerint  $\Delta E \propto \sqrt{f}$ . Termodinamikai rendszerre azonban  $\ln \omega(E) \propto f$ , s emellett  $\ln f$  elhanyagolható. Az I. tulajdonság alapján  $\tilde{E} = \bar{E}$ , ezért:

$$k_B \ln Z = S(\bar{E}, V, N) - \frac{1}{T} \bar{E}.$$

A szabad energia termodinamikai definíciója:

$$F = E - TS. \quad (\text{II.39})$$

Ebből leolvassa:

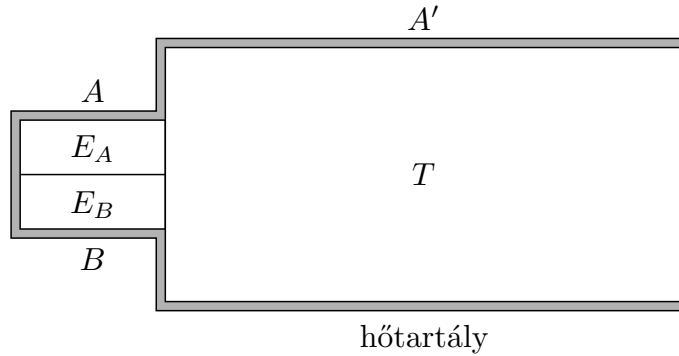
$$F = -k_B T \ln Z. \quad (\text{II.40})$$

Ez a szabad energia statisztikus fizikai kifejezése. Mivel  $Z$ -t energia szerinti összegezésből kaptuk, az állapotösszeg a hőmérséklettől, a térfogattól, részecskeszámától és más

extenzív mennyiségektől függ. Ennek megfelelően  $F$  természetes változói is  $T, V$  és  $N$ . Az állapotösszeg ismeretében tehát a rendszer szabad energiája meghatározható.  $Z$ -vel azonban az entrópia is kifejezhető, hiszen:

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{1}{T}E = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \left( -\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (\text{II.41})$$

Bebizonyítjuk, hogy két makroszkopikus rendszerre a szabad energia, ill. az entrópia összegeződik. Bontsuk eredeti  $A$  rendszerünket két részre:  $A$ -ra és  $B$ -re. Tegyük föl, hogy mindkettő makroszkopikus, s termikus egyensúlyban van az  $A'$  hőtartállyal.



Az  $AB$  együttes rendszer állapotösszege:

$$Z_{AB} = \sum_k e^{-\beta E_{AB,k}}.$$

Mivel  $A$  is,  $B$  is makroszkopikus, az  $AB$  rendszer energiája az egyes energiák összege, mert a kölcsönhatás elhanyagolható:

$$E_{AB,k} = E_{A,i} + E_{B,j}.$$

Ebből rögtön következik, hogy:

$$Z_{AB} = Z_A Z_B, \quad Z_A = \sum_i e^{-\beta E_{A,i}}, \quad Z_B = \sum_j e^{-\beta E_{B,j}},$$

tehát független alrendszerek állapotösszegei összeszorzódnak. (II.40) és (II.41) szerint ez a szabad energiák és az entrópiák additivitását jelenti.

Térjünk vissza az eredeti  $A$  rendszerhez! Az egyes állapotok energiája nyilván függ  $A$  térfogatától.  $(-\partial E_i / \partial V)_N$  szemléletes jelentése az egységnyi felületre ható erő, tehát az  $i$ -edik állapotbeli nyomás. Az átlagos nyomás a várható érték definíciója szerint

$$p = \frac{1}{Z} \sum_i \left( -\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_i} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N}.$$

A szabadenergiával kifejezve:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (\text{II.42})$$

(II.41) és (II.42) alapján felírhatjuk tetszőleges makroszkopikus rendszer szabad energiájának megváltozását (ha  $N$  állandó):

$$dF = -SdT - pdV. \quad (\text{II.43})$$

Ez a szabad energiával mint termodinamikai potenciállal felírt fundamentális egyenlet. (II.43) levezethető  $F$  teljes megváltozásából is:

$$dF = dE - TdS - SdT.$$

$dE$ -t (II.26)-ból kifejezve és behelyettesítve, ismét (II.43)-at kapjuk.

A kanonikus sokasággal leírható, tehát hőtartállyal egyensúlyban lévő rendszerek szempontjából az alapvető mennyiség a  $Z$  állapotösszeg. Ennek ismeretében a  $\rho$  eloszlásfüggvény és a szabad energia, valamint az összes egyensúlyi mennyiség már kiszámítható.

Konkrét példaként most is a környezetével termikus kapcsolatban lévő klasszikus ideális gázt, ill. az oszcillátor rendszert vizsgáljuk. Ideális gázra:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp \left( -\beta \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \right) d\mathbf{q}d\mathbf{p}.$$

A kitevő független  $\mathbf{q}$ -tól, ezért a  $\mathbf{q}$  szerinti integrálás könnyen elvégezhető, s  $V^N$  tényezőt ad. A  $\mathbf{p}$  szerinti integrál szorzattá esik szét. Az

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

összefüggést felhasználva:

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \sqrt{2\pi m k_B T}^{3N}.$$

A szabad energia:

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



Az oszcillátorokra:

$$Z = \frac{1}{h^N} \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}.$$

Mind a  $\mathbf{q}$ , mind a  $\mathbf{p}$  szerinti integrál szorzattá esik szét, s

$$Z = \frac{1}{h^N} \sqrt{2\pi m k_B T}^N \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}}^N = \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N,$$

$$F = N k_B T \ln \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

A kvantummechanikai leírásban:

$$\epsilon_j = \hbar\omega \left( j + \frac{1}{2} \right), \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

Az állapotok nem degeneráltak, ezért az egyrészecske állapotösszeg:

$$Z_1 = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega j} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)}.$$

A függetlenség miatt:

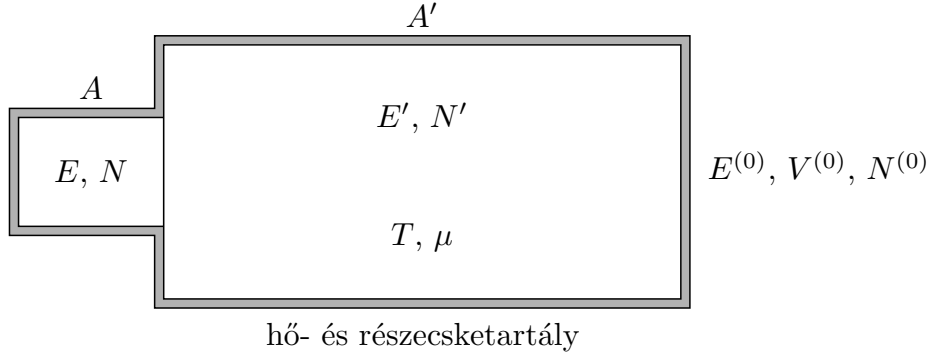
$$Z = Z_1^N = \left[ 2 \operatorname{sh} \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right]^{-N},$$

$$F = N k_B T \ln \left[ 2 \operatorname{sh} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right].$$

A  $\beta\hbar\omega \gg 1$  esetében  $\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2) \approx \beta\hbar\omega/2$ , és visszkapjuk  $Z$  és  $F$  klasszikus kifejezését.

## II.7. A nagykanonikus sokaság

A *nagykanonikus* sokaság olyan rendszerek leírására alkalmas, melyek környezetükkel való kapcsolata nemcsak energiacserét, hanem részecskecserét is megenged. A környezet jóval több részecskét tartalmaz, mint maga a rendszer, ami azt jelenti, hogy kémiai potenciálja gyakorlatilag állandó, s egyensúlyban ezt az értéket veszi fel a rendszer kémiai potenciálja is. A környezet ebben az esetben ún. részecsketartály. Képzeljünk el tehát egy makroszkopikus rendszert ( $A$ -t), mely egy nála sokkal nagyobb hő- és részecsketartállyal van kapcsolatban ( $A'$ -vel), és a kettő együttesen zártnak tekinthető.



$A$ -t elég nagyoknak kell választani ahhoz, hogy a kölcsönhatási energia elhanyagolható legyen. Ekkor a zártság miatt:

$$E^{(0)} = E + E', \quad N^{(0)} = N + N'.$$

$A$  energiája és részecskeszámja nyilván nagy valószínűséggel sokkal kisebb, mint az  $A'$ -höz tartozó mennyiségek:

$$E \ll E' \approx E^{(0)}, \quad N \ll N' \approx N^{(0)}. \quad (\text{II.44})$$

A sokaság megadásához most is meg kell határoznunk annak  $\rho(i)$  valószínűségét, hogy  $A$  az  $i$ -edik állapotban van.

Legyen az  $i$ -edik állapotban az energia  $E_i$  és a részecskeszám  $N_i$ .  $A'$  ugyanekkor  $\Omega'(E^{(0)} - E_i, N^{(0)} - N_i)$  különböző állapottal rendelkezik. Az a priori egyenlő valószínűségek elve szerint a zárt rendszer összes állapota egyforma valószínűséggel jön létre, tehát

$$\rho(i) = \frac{\Omega'(E^{(0)} - E_i, N^{(0)} - N_i)}{\Omega^{(0)}(E^{(0)}, N^{(0)})}. \quad (\text{II.45})$$

A kanonikus sokaságnál tapasztalt nehézségek miatt most is  $\rho(i)$  logaritmusát célszerű sorbafejteni:

$$\begin{aligned} \ln \rho(i) = \text{állandó} & - \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E', N^{(0)})}{\partial E'} \right|_{E'=E^{(0)}} E_i \\ & - \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N')}{\partial N'} \right|_{N'=N^{(0)}} N_i + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

A hő- és részecsketartály tulajdonságai miatt  $E^{(0)} \approx E'$  és  $N^{(0)} \approx N'$ , ezért  $E_i$  együtthatója éppen  $\beta$ , és  $N_i$  együtthatója  $\alpha$ , vagyis

$$\rho(i) = C e^{-\beta E_i - \alpha N_i}.$$

$C$ -t abból a feltételből határozzuk meg, hogy  $\sum_i \rho(i) = 1$  ( $i$  végigfut az összes állapoton):

$$\rho(i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_i - \alpha N_i}, \quad (\text{II.47})$$

ahol  $\mathcal{Z}$  az ún. *nagykanonikus állapotösszeg*:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i}. \quad (\text{II.48})$$

A (II.47) és (II.48) egyenletek definiálják a nagykanonikus sokaságot.

Érdekes külön fölírni  $\mathcal{Z}$ -t a kvantum- és a klasszikus fizikában. Mindkét esetben függ az energia a térfogattól és a részecskeszámától. Az állapotokra való összegzés felbontható úgy is, mint a rögzített  $N$ -hez tartozó energiaállapotokra és azután a részecskeszámra történő összegezés. Ezért kvantumosan:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta[E_n(V,N) - \mu N]}, \quad (\text{II.49})$$

illetve klasszikusan:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\beta[E(\mathbf{q}, \mathbf{p}, V, N) - \mu N]} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{N! h^f}. \quad (\text{II.50})$$

( $\mathbf{p}$  most is tetszőleges lehet.) A nagykanonikus sokaságban is kifejezhetők az átlagértékek az állapotösszeggel:

$$\bar{E} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i E_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha}, \quad (\text{II.51})$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \right)_{V, \beta}. \quad (\text{II.52})$$

Az energia és a részecskeszám fluktuációja ugyanolyan módon kapható meg, mint a kanonikus sokaságban. Mindkét relatív szórás  $1/\sqrt{f}$  nagyságrendű:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{(E - \bar{E})^2}{\bar{E}^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{f}}, \quad \frac{\Delta N}{\bar{N}} = \sqrt{\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (\text{II.53})$$

Ez azt jelenti, hogy termikus egyensúlyban az  $A$  rendszer energiája és részecskeszáma is gyakorlatilag állandó, noha mindkét mennyiség cseréjére lehetőség van. Így ismét ahhoz a felismeréshez jutottunk, hogy makroszkopikus rendszerek egyensúlyi leírása szempontjából az eddig megismert sokaságok egyenértékűek. Az  $A$  rendszer tehát a kanonikus és a mikrokanonikus sokaság segítségével is jellemezhető. Az utóbbi esetben például a rendszer energiája és részecskeszáma adott:  $E$  és  $N$ . Ilyenkor (II.51) és (II.52) továbbra is érvényes, de az átlagos energiának és részecskeszámnak szükség szerint az előre rögzített  $E$ -nek és  $N$ -nek kell lennie.

Eddig nem beszéltünk az  $A$  rendszer hőmérsékletéről és kémiai potenciáljáról. Ha  $A$  önmagával már egyensúlyba került, de a hőtartállyal még nem, közelítőleg  $E$  energiájú és  $N$  részecskeszámú zárt rendszernek tekinthető, amelyre a hőmérsékletet és a kémiai potenciált így definiáljuk:

$$\beta_A = \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E}, \quad (\text{II.54})$$

$$\alpha_A = \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N}. \quad (\text{II.55})$$

Az  $A$  és  $A'$  közötti egyensúly akkor következik be, ha  $E = \tilde{E}$ , ill.  $N = \tilde{N}$ , s ekkor  $\beta_A = \beta$ , ill.  $\alpha_A = \alpha$ .

A (II.47) eloszlásfüggvény valamivel általánosabb esetben is megkapható.  $\rho(i)$  levezetésében csak ott használtuk ki az  $A$  rendszer makroszkopikus voltát, hogy a kölcsönhatási energia elhanyagolható. Amennyiben  $A$  nem makroszkopikus rendszer, de továbbra is igaz, hogy a kölcsönhatási energia kicsi és (II.44) is fennáll, akkor  $\ln \rho$ -ra ismét a (II.46) összefüggést kapjuk, s ebből (II.47)-et és (II.48)-at. Ilyenkor a szabadsági fokok száma az  $A$  rendszerben nem nagy, ezért a relatív szórás sem lesz kicsi, tehát a különböző sokaságokkal történő leírás sem ekvivalens mikroszkopikus testekre. (II.47) például alkalmazható az ideális gáz egyetlen atomjára is.

## II.8. A nagykanonikus potenciál és a fundamentális egyenlet

Annak  $P(E, N)$  valószínűsége, hogy az  $A$  rendszer  $E$  energiájú és  $N$  részecskeszámú állapotban legyen,  $\rho(i)$ -nek  $\Omega(E, N)$ -szereése, tehát

$$P(E, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \Omega(E, N) e^{-\beta E - \alpha N}. \quad (\text{II.56})$$

(II.56) a  $\sum_{N,E} P(E, N) = 1$  normálási feltételt is teljesíti.  $\Omega(E, N)$  makroszkopikus esetben nemcsak  $E$ -nek, hanem  $N$ -nek is gyorsan növekvő függvénye, ezért  $P(E, N)$ -nek, a kanonikus sokaságnál konkrétan megvizsgált esethez hasonlóan (l. (II.37)), éles maximuma van  $\tilde{E}$  és  $\tilde{N}$  körül  $\Delta E$  és  $\Delta N$  szórással ( $\Delta E \ll E, \Delta N \ll N$ ).

Irjuk át az állapotösszeget is energia, ill. részecskeszám szerinti összegezésre:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N,E} \Omega(E, N) e^{-\beta E - \alpha N}. \quad (\text{II.57})$$

Az összegezendő függvény éppen  $P(E, N)$ , ezért a maximum körüli  $\Delta E, \Delta N$  intervallumban közelítőleg állandónak tekinthető, ezen kívül pedig zérusnak. Általánosítsuk az állapotsűrűséget így:

$$\Omega(E, N) = \omega(E, N) \delta E \delta N,$$

ha  $\delta E \ll E, \delta N \ll N$ . Ezt fölhasználva

$$\mathcal{Z} = \omega(\tilde{E}, \tilde{N}) \Delta E \Delta N e^{-\beta \tilde{E} - \alpha \tilde{N}},$$

$$\ln \mathcal{Z} = \ln [\omega(\tilde{E}, \tilde{N}) \Delta E \Delta N] - \beta \tilde{E} - \alpha \tilde{N}.$$

A III. posztulátum alapján  $\tilde{E} = \bar{E}$  és  $\tilde{N} = \bar{N}$ . (II.24)-hez teljesen hasonlóan bizonyítható be, hogy az entrópia definíciója  $\delta N$ -től is független. Ezért

$$k_B \ln \mathcal{Z} = S(\bar{E}, V, \bar{N}) - \frac{1}{T} \bar{E} + \frac{\mu}{T} \bar{N}. \quad (\text{II.58})$$

A  $\Phi$  nagykanonikus potenciál termodinamikai definíciója:

$$\Phi = E - TS - \mu N. \quad (\text{II.59})$$

Ennek megfelelően

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \quad (\text{II.60})$$

$\mathcal{Z}$  a hőmérséklettől, térfogattól és a kémiai potenciáltól függ, ezért  $\Phi$  természetes változói is  $T, V$  és  $\mu$ . Az állapotösszeg ismeretében tehát a rendszer termodinamikai potenciálja is meghatározható.  $\mathcal{Z}$ -vel az entrópia is kifejezhető, hiszen (II.51–52) és (II.58) felhasználásával:

$$S = -\frac{1}{T} \Phi + \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N = k_B \ln \mathcal{Z} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} + \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \right)_{E, \beta}. \quad (\text{II.61})$$

Az entrópia additivitása ugyanúgy bizonyítható, mint kanonikus sokaság esetén. A fundamentális egyenletet most  $\Phi$  teljes megváltozásából vezetjük le. (II.59)-ből:

$$d\Phi = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu.$$

(II.26) szerint:

$$dE = TdS - \mu dV + \mu dN.$$

Ezzel

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (\text{II.62})$$

(II.62) is az állapotjelzők közötti kapcsolatot adja meg függetlenül attól, hogy milyen módon érte el a rendszer az egyensúlyi állapotot. A fundamentális egyenlet természetesen a statisztikus fizikai definíciókból is meghatározható. A nyomásra, a kanonikus sokaságban bevezetett definíciójához hasonlóan

$$p = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_{T, \alpha} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$$

adódik. (II.61) meglehetősen hosszadalmas átalakításával:

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

(Ki kell használni, hogy a második tagban  $\alpha$  értéke az állandó, tehát  $k_B d\alpha = -d\mu/T + \mu d(1/T) = 0$ .) (II.52)-t átírva:

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

Az utóbbi három egyenlet éppen (II.62)-t jelenti.

Példaként a klasszikus ideális gáz esetét vizsgáljuk.

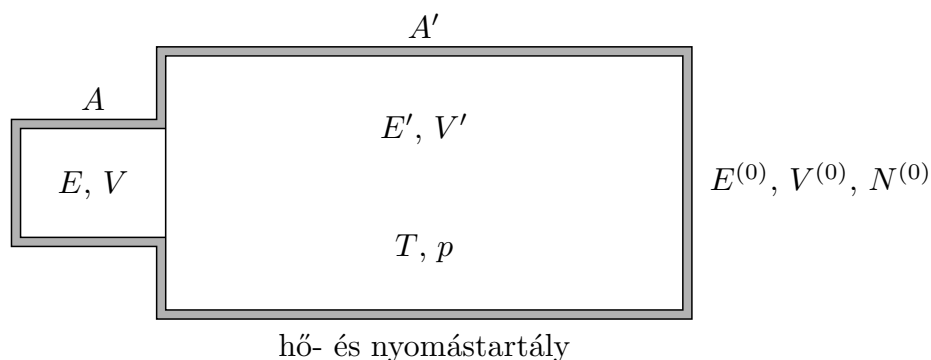
$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp \left( -\beta \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} - \mu N \right) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^{3N}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int \exp \left( -\beta \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \right) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^{3N}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{V^N}{N! h^{3N}} \sqrt{2\pi m k_B T}^{3N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{V e^{\beta\mu} \sqrt{2\pi m k_B T}^3}{h^3} \right)^N = \exp \left( \frac{V}{h^3} e^{\beta\mu} \sqrt{2\pi m k_B T}^3 \right). \end{aligned}$$

A  $\Phi$  potenciál:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \frac{V}{h^3} e^{\beta\mu} \sqrt{2\pi m k_B T}^3.$$

## II.9. A T-p sokaság

A  $T - p$  sokaság segítségével olyan rendszerek írhatók le, melyeknek környezetükkel való kapcsolata *energia- és térfogatváltozást* enged meg. A környezet rendszerint olyan nagy, hogy nyomása állandónak tekinthető. Egyensúlyban ezt a nyomást veszi föl a rendszer is. A környezet ilyenkor ún. nyomástartály. Képzeljünk el egy makroszkopikus rendszert ( $A$ -t), mely egy hőátteresztő dugattyún keresztül a nála sokkal nagyobb hő- és nyomástartállyal ( $A'$ -vel) van kapcsolatban, és a kettő együttesen zárt rendszert alkot.



Ha a kölcsönhatási energia elhanyagolható, akkor

$$E^{(0)} = E + E', \quad V^{(0)} = V + V'.$$

$A$  energiája és térfogata nagy valószínűséggel sokkal kisebb, mint az  $A'$ -höz tartozó mennyiségek:

$$E \ll E' \approx E^{(0)}, \quad V \ll V' \approx V^{(0)}. \quad (\text{II.63})$$

Most is annak a valószínűségét keressük, hogy az  $A$  rendszer az  $i$ -edik állapotban legyen. Ehhez az állapothoz tartozzon  $E_i$  energia és  $V_i$  térfogat. Képzeljünk el egyelőre azt, hogy a térfogatot is olyan kis intervallumokra osztjuk, amelyeken belül mérés nem tudunk különbséget tenni. Legyen  $V_i$  az egyik ilyen intervallumhoz tartozó érték.

Az a priori egyenlő valószínűségek elvét fölhasználva:

$$\rho(i) = \frac{\Omega'(E^{(0)} - E_i, V^{(0)} - V_i)}{\Omega^{(0)}(E^{(0)}, V^{(0)})}. \quad (\text{II.64})$$

Sorbafejtve:

$$\begin{aligned} \ln \rho(i) = \text{állandó} & - \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E', V^{(0)})}{\partial E'} \right|_{E'=E^{(0)}} E_i \\ & - \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, V')}{\partial V'} \right|_{V'=V^{(0)}} V_i + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

Az  $A'$  rendszer hő- és nyomástartály, ezért  $E^{(0)} \approx E'$  és  $N^{(0)} \approx N'$ .  $E_i$  együtthatója éppen  $\beta$ , (II.25) szerint pedig  $V_i$  előtt  $\beta p$  áll. Ezért

$$\rho(i) = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_i + pV_i)}, \quad (\text{II.66})$$

ahol a  $Y$  a  $T - p$  állapotösszeget jelöli:

$$Y = \sum_i e^{-\beta(E_i + pV_i)}. \quad (\text{II.67})$$

$E_i$  általában függ a térfogattól. Az állapotokra való összegezés most is felbontható az energiaállapotok szerinti és a térfogat szerinti összegezésre. Ez utóbbi mind a kvantum-, mind a klasszikus fizikában integrálként írható, ezért

$$Y = \int_0^\infty \sum_n e^{-\beta[E_n(V,N) + pV]} dV, \quad (\text{II.68})$$

illetve

$$Y = \int_0^\infty dV \int e^{-\beta[E(\mathbf{q}, \mathbf{p}, V) + pV]} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^f}. \quad (\text{II.69})$$

A várható értékek most is kifejezhetők az állapotösszeg logaritmikus deriváltjaival:

$$\bar{E} = \sum_i \frac{E_i e^{-\beta(E_i + pV_i)}}{Y} = - \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right)_{p/T, N}, \quad (\text{II.69a})$$

$$\bar{V} = \sum_i \frac{V_i e^{-\beta(E_i + pV_i)}}{Y} = - \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial (p\beta)} \right)_{\beta, N}. \quad (\text{II.69b})$$

A relatív szórások nagyságrendje  $1/\sqrt{f}$ . Ez ismét azt a felismerést támasztja alá, hogy a sokaságok egyenértékűek a makroszkopikus testek egyensúlyi tulajdonságai szempontjából.

A megismert négy alapvető sokaság tehát ekvivalens. Mindig azt választjuk majd ki, amely matematikailag a legegyszerűbb leírást adja. Számolásra rendszerint a nagykanonikus, ill. a kanonikus sokaság a legalkalmasabb, a mikrokanonikusnak elvi jelentősége van, a  $T - p$  sokaság pedig a kísérletekben legtöbbször megvalósuló körülményeket (állandó nyomás és hőmérséklet) valósítja meg.



(II.64) abban az esetben is érvényes, ha  $A$  makroszkopikus, és hőmérséklete, valamint nyomása nem azonos a hőtartályéval azért, mert az egyensúly nagyon lassan áll be. Az  $A$  rendszer ilyenkor közelítőleg zártnak tekinthető. Legyenek állapotjelzői  $E$  és  $V$ . Hőmérsékletének és nyomásának definíciója:

$$\beta_A = \frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E}, \quad (\text{II.70})$$

$$\beta_{A'p_A} = \frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V}. \quad (\text{II.71})$$

Az  $E = \tilde{E}$ , ill.  $V = \tilde{V}$  értékek az  $A$  és  $A'$  közötti egyensúlyt jelentik, s ilyenkor  $\beta_A = \beta$ , ill.  $p_A = p$ .

## II.10. A Gibbs-potenciál és a fundamentális egyenlet

Az eddigiekhez hasonlóan, annak valószínűsége, hogy a rendszer  $E$  energiájú és  $V$  térfogatú állapotban legyen:

$$P(E, V) = \frac{1}{Y} \Omega(E, V) e^{-\beta(E+pV)}. \quad (\text{II.72})$$

Makroszkopikus testekre  $\Omega(E, V)$   $E$ -nek és  $V$ -nek is gyorsan növekvő függvénye, ezért  $P(E, V)$ -nek éles maximuma van az  $\tilde{E}, \tilde{V}$  helyen, s szélessége  $\Delta E$ , ill.  $\Delta V$  ( $\Delta E \ll E, \Delta V \ll V$ ).

Írjuk át az állapotösszeget  $E$  és  $V$  szerinti formális összegzéssel:

$$Y = \sum_{E, V} \Omega(E, V) e^{-\beta(E+pV)}. \quad (\text{II.73})$$

Az összegzendő függvény  $P(E, V)$ , ami a maximum körüli  $\Delta E, \Delta V$  intervallumban közelítőleg állandónak tekinthető, ezen kívül pedig zérusnak. Az

$$\Omega(E, V) = \omega(E, V) \delta E \delta V, \quad \delta E \ll E, \quad \delta V \ll V,$$

állapotsűrűséget bevezetve:

$$Y = \omega(\tilde{E}, \tilde{V}) \Delta E \Delta V e^{-\beta(\tilde{E}+p\tilde{V})},$$

$$\ln Y = \ln \omega(\tilde{E}, \tilde{V}) \Delta E \Delta V - \beta \tilde{E} - \beta p \tilde{V}.$$

Makroszkopikus testekre  $\bar{E} = \tilde{E}$  és  $\bar{V} = \tilde{V}$ . Az entrópia definíciójáról könnyen belátható, hogy az  $\delta V$ -tól sem függ, így

$$k_B \ln Y = S(\bar{E}, \bar{V}, N) - \frac{1}{T} \bar{E} - \frac{p}{T} \bar{V}. \quad (\text{II.74})$$

A *Gibbs-potenciál* termodinamikai definíciója:

$$G = E - TS + pV. \quad (\text{II.75})$$

Ezzel

$$G = -k_B T \ln Y. \quad (\text{II.76})$$

Az  $Y$  állapotösszeg a hőmérséklettől, nyomástól és részecskeszámtól függ, ezért  $G$  természetes változói is  $T$ ,  $p$  és  $N$ . Az állapotösszeg ismeretében tehát a rendszer Gibbs-potenciálja már meghatározható. Ez a leggyakrabban használt termodinamikai potenciál, mert a kísérletekben előforduló környezetnek ( $T$  és  $p$  állandó) felel meg.

Az entrópia is kifejezhető  $Y$ -nal. (II.74)-ből (II.69a-b) segítségével:

$$S = k_B \ln Y - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right)_{p/T, N} - \frac{p}{T} \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial (p\beta)} \right)_{\beta, N}.$$

Az additivitás ugyanúgy látható be, mint a kanonikus sokaság esetén. A fundamentális egyenlet levezetéséhez most is a potenciál megváltozását és (II.26)-ot használjuk:

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp, \quad dE = TdS - pdV + \mu dN,$$

tehát

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (\text{II.77})$$

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a termodinamikai potenciálok statisztikus fizikai leszarmaztatása sokkal természetesebb, mint a termodinamikában; mindegyik a megfelelő állapotösszeg negatív logaritmusának  $k_B T$ -szereése. A sokaság természetes változói egyben a potenciál változói is. A potenciálok deriválásával az összes egyensúlyi fizikai mennyiség megkapható, így érthető, hogy ezek a mennyiségek az állapotösszeggel is kifejezhetők. Az állapotösszeg azonban ennél több információt tartalmaz, hiszen segítségével a szórások is kiszámíthatók.

A termodinamikai potenciálok egymás ún. Legendre-transzformáltjai. Ez azt jelenti, hogy az extenzív változókat fokozatosan intenzívekre cseréljük föl. Könnyű belátni, hogy mindhárom extenzív mennyiség intenzívre cserélése azonosan nulla potenciálhoz vezet, ezért nincsen  $T - p - \mu$  sokaság. A most megismert négy alapvető sokaságon kívül még mások is leszarmaztathatók, ugyanazzal a módszerrel, mint az eddigiek. Ezek közül azok a jelentősek, melyek az elektromos és mágneses rendszerek leírására alkalmasak.

A  $T - p$  sokaság alkalmazására példaként most is a klasszikus ideális gázt vizsgáljuk. (II.69) szerint:

$$Y = \int_0^\infty dV \int \exp \left( -\beta \left( \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + pV \right) \right) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{N! h^{3N}} = \int_0^\infty dV e^{-\beta pV} V^N \frac{\sqrt{2m\pi k_B T}^{3N}}{N! h^{3N}}$$

$$= \frac{\sqrt{2m\pi k_B T}^{3N}}{N! h^{3N}} \frac{\Gamma(N+1)}{p^{N+1}} (k_B T)^{N+1} \approx \frac{\sqrt{2m\pi}^{3N}}{h^{3N}} \frac{(k_B T)^{5N/2}}{p^N}.$$

Felhasználtuk az

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}}$$

összefüggést. A Gibbs-potenciál:

$$G(T, p, N) = -k_B T N \left( \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{\sqrt{2m\pi}^3 k_B^{5/2}}{h^3} \right).$$

## II.11. A statisztikus fizika kvantummechanikai megalapozása

Láttuk, hogy a különböző sokaságok segítségével kvantummechanikai rendszerek is leírhatók. Az eddigiekben a rendszer állapotát az energia és a vele egyidejűleg mérhető mennyiségek kvantumszámaival, ill. az ehhez tartozó sajátfüggvénnyel jellemeztük. Mostani tárgyalásunkban megvizsgáljuk azt is, hogy más reprezentációkban hogyan járhatunk el. Az elsődleges kérdés azonban az lesz, hogy a statisztikus fizikai leírásmód miként illeszthető bele a kvantummechanika fogalomkörébe.

Először vizsgáljunk olyan rendszert, mely leírható állapotfüggvénnyel. (Látni fogjuk, hogy ez nem minden esetben teljesül!) Tudjuk, hogy egy  $\hat{f}(\mathbf{x})$  operátorral jellemzett fizikai mennyiség kvantummechanikai várható értéke a  $\Phi_i(\mathbf{x})$  normált állapotban:

$$\langle f \rangle = \int \Phi_i^*(\mathbf{x}) \hat{f} \Phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (\text{II.78})$$

( $N$  részecskét tartalmazó rendszer esetén  $\mathbf{x}$   $3N$ -dimenziós vektor.) A továbbiakban a fenti összefüggést formálisan átalakítjuk. Vezessük be a

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \Phi_i^*(\mathbf{x}') \Phi_i(\mathbf{x}) \quad (\text{II.79})$$

jelölést.  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  folytonos indexű mátrix, diagonális elemei annak a valószínűsűrűségét adják meg, hogy az  $\mathbf{x}$ -szel jellemzett helyen vannak a részecskék:  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = |\Phi_i(\mathbf{x})|^2$ .

A  $\rho$  mennyiséget ezért *sűrűségmátrixnak* nevezik.  $\hat{f}$  várható értéke így írható:

$$\langle f \rangle = \int \left[ \hat{f} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'} d\mathbf{x}. \quad (\text{II.80})$$

A jelölés azt fejezi ki, hogy  $\hat{f}$   $\rho$ -nak csak az  $x$ -től függő részére (jelen esetben  $\Phi_i(\mathbf{x})$ -re) hat, s ezután vesszük az  $x' = x$  helyettesítési értéket.

$\Phi_i$  1-re normált. Ez a definíció szerint azt jelenti, hogy

$$\int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1, \quad (\text{II.81})$$

ami a valószínűségi jelentéssel is összhangban van. (II.79) alapján az is látszik, hogy  $\rho$  hermitikus:

$$\rho^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \rho(\mathbf{x}', \mathbf{x}). \quad (\text{II.82})$$

Térjünk át másik reprezentációra!  $\Phi_i$ -t kifejtjük a  $\{\psi_n\}$  teljes, ortonormált függvényrendszer szerint, mely általában valamilyen fizikai mennyiség operátorának sajátfüggvény-rendszere:

$$\Phi_i(\mathbf{x}) = \sum_n a_n \psi_n(\mathbf{x}), \quad a_n = \int \Phi_i(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (\text{II.83})$$

A (II.78) várható érték így írható:

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} a_m^* a_n \int \psi_m^*(\mathbf{x}) \hat{f} \psi_n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{n,m} a_m^* a_n f_{mn} = \sum_{n,m} \rho_{nm} f_{mn}, \quad (\text{II.84})$$

hiszen a sűrűségmátrix alakja ebben a reprezentációban:

$$\begin{aligned} \rho_{nm} &= \int \psi_n^*(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi_m(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= \int \Phi_i(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \int \Phi_i^*(\mathbf{x}') \psi_m(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = a_m^* a_n. \end{aligned} \quad (\text{II.85})$$

$\rho_{nn}$  annak a valószínűsége, hogy a rendszer az  $n$ -nel jelölt állapotban van. A normált-ságból

$$\sum_n \rho_{nn} = 1 \quad (\text{II.86})$$

következik. A  $\rho_{nm}$  mátrix is hermitikus:

$$\rho_{nm}^* = \rho_{mn}. \quad (\text{II.87})$$

Eredményünket reprezentációtól független alakra hozhatjuk, ha bevezetjük a Dirac-féle jelölést:

$$\hat{\rho} = |i\rangle\langle i|, \quad (\text{II.88})$$

illetve

$$\langle f \rangle = \text{Sp}\{\hat{\rho}\hat{f}\}. \quad (\text{II.89})$$

A spur definíciója:

$$\text{Sp}\{\hat{a}\} = \sum_j \langle j|\hat{a}|j\rangle,$$

ahol  $|j\rangle$  tetszőleges ortonormált és teljes rendszer. A definíciókból leolvasható, hogy

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}|\hat{\rho}|\mathbf{x}'\rangle, \quad \rho_{nm} = \langle n|\hat{\rho}|m\rangle,$$

és az is, hogy (II.80) az  $|\mathbf{x}\rangle$  koordináta-sajátfüggvények, (II.84) pedig az  $|n\rangle$  sajátfüggvények szerinti spur-kifejtésnek felel meg.

Látjuk tehát, hogy a hullámfüggvényekkel leírható rendszerek egyértelműen jellemezhetők a  $\rho$  sűrűségoperátorral is, hiszen  $\rho$  ismeretében mind a várhatóértékek, mind a valószínűségeloszlások meghatározhatók.

Ezután rátérünk arra a statisztikus fizika szempontjából sokkal fontosabb esetre, amikor nem a teljes rendszert, hanem annak csak egy *alrendszerét* kívánjuk vizsgálni. Be fogjuk látni, hogy az alrendszer nem mindig írható le hullámfüggvénnyel.

Jelölje  $\mathbf{x}$  az alrendszer koordinátáit,  $\mathbf{q}$  pedig a teljes rendszer többi koordinátáját! A teljes rendszer  $i$ -vel jelölt állapotában, a  $\Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{x})$  hullámfüggvény ismeretében az alrendszer egy  $\hat{f}(\mathbf{x})$  operátorának átlagértéke így fejezhető ki:

$$\langle f \rangle = \int \Phi_i^*(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \hat{f} \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{x}) d\mathbf{q} d\mathbf{x}.$$

A sűrűségmátrix definíciója:

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int \Phi_i^*(\mathbf{q}, \mathbf{x}') \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{x}) d\mathbf{q}. \quad (\text{II.90})$$

$\rho$  csak  $\mathbf{x}$ -től és  $\mathbf{x}'$ -től függ, tehát kizárólag az alrendszerre jellemző mennyiség.  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x})$  most az alrendszer részecskéire vonatkozó valószínűségegsűrűség. A várhatóérték ugyanúgy fejezhető ki, mint (II.80)-ban:

$$\langle f \rangle = \int \left[ \hat{f} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'} d\mathbf{x}. \quad (\text{II.91})$$

$\Phi_i$  1-re normáltságából a (II.90) definíció alapján rögtön következik, hogy

$$\int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1. \quad (\text{II.92})$$

Természetesen a hermitikusság is fennáll:

$$\rho^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \rho(\mathbf{x}', \mathbf{x}). \quad (\text{II.93})$$

Más reprezentációban is megkapjuk  $\rho$  alakját, ha a (II.85) kifejezést használjuk. Irjuk fel először a koordinátatérbeli sűrűségmátrixot  $\psi_m^*$  és  $\psi_n$  szerint haladó kettős sor alakjában:

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{n,m} \rho_{nm} \psi_m^*(\mathbf{x}') \psi_n(\mathbf{x}), \quad (\text{II.94})$$

ahol

$$\rho_{nm} = \int \psi_n^*(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi_m(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \quad (\text{II.95})$$

definíció szerint  $\rho$  ezen reprezentációbeli alakja. (II.94)-et (II.91)-be helyettesítve:

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm} \int \psi_m^* \hat{f} \psi_n d\mathbf{x} = \sum_{n,m} \rho_{nm} f_{mn},$$

(II.84)-gyel teljes összhangban. A normáltság és a hermitikusság most is fennáll:

$$\sum_n \rho_{nn} = 1, \quad (\text{II.96})$$

$$\rho_{nm}^* = \rho_{mn}. \quad (\text{II.97})$$

Ebben a levezetésben sem használtuk ki a reprezentáció konkrét alakját, s így eredményeink általánosak. A Dirac-jelölést használva:

$$\hat{\rho} = \sum_{i,j} \rho_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (\text{II.98})$$

$$\langle f \rangle = \text{Sp}\{\hat{\rho} \hat{f}\}. \quad (\text{II.99})$$

(II.99) is azt mutatja, hogy a várható érték független a reprezentációtól.

Láttuk, hogy sűrűségmátrix ismeretében a fizikai mennyiségek várható értéke már kiszámítható, s az alrendszer valószínűségeloszlása is adott. Ezért tehát, ha az alrendszert akarjuk jellemezni, (s nem rendelhető hozzá hullámfüggvény), akkor a hullámfüggvény szerepét a sűrűségmátrix veszi át. A kvantummechanikai leírasmód *legáltalánosabb* formája a sűrűségmátrixszal történő leírás.

Vizsgáljuk meg, mikor rendelhető az alrendszerhez hullámfüggvény! Tegyük föl, hogy  $\Phi_i$  ilyen alakú:

$$\Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{q})\psi(\mathbf{x}), \quad (\text{II.100})$$

és  $\varphi(\mathbf{q})$  1-re normált:

$$\int |\varphi(\mathbf{q})|^2 d\mathbf{q} = 1.$$

(II.90) szerint ekkor

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int \varphi^*(\mathbf{q})\psi^*(\mathbf{x}')\varphi(\mathbf{q})\psi(\mathbf{x})d\mathbf{q} = \psi^*(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}).$$

Ez ugyanolyan alakú, mint (II.79), tehát az alrendszer is leírható hullámfüggvénnyel. Ugyanebben az esetben (II.95) szerint

$$\rho_{nm} = a_m^* a_n \quad (\text{II.101})$$

(most  $a_n = \int \psi(\mathbf{x})\psi_n^*(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ , és  $\sum_n |a_n|^2 = 1$ ). Képezzük  $\rho$  négyzetét!

$$(\rho^2)_{nm} = \sum_k \rho_{nk}\rho_{km} = \sum_k a_k^* a_n a_m^* a_k = a_m^* a_n \sum_k |a_k|^2 = a_m^* a_n,$$

tehát

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}.$$

Megmutatható, hogy ez a feltétel elégséges is. Ha tehát nem igaz, hogy  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ , akkor az alrendszer biztosan nem írható le hullámfüggvénnyel.

Konkrét példaként számoljuk ki  $N$  kölcsönhatás mentes,  $1/2$  spinű részecskéből álló rendszerben egy részecske sűrűségoperátorát! Tudjuk, hogy ilyenkor a teljes

hullámfüggvény az ortonormált egyrészecske hullámfüggvények szorzatainak lineáris kombinációja. Legyen  $j$  a megfelelő egyrészecske kvantumszám, és jelölje  $\mathbf{q} \equiv (\mathbf{r}, s)$  egy részecske koordinátáit, ahol  $s$  jelenti a spint. Az egyrészecske hullámfüggvény ilyen alakú:

$$\Phi(j|\mathbf{q}_i) \equiv \Phi(j|i) = \Phi(j, \mathbf{r}_i)\eta_{m_{s_i}}(s_i),$$

vagyis a hely és spin szerint szorzatra esik szét.  $\eta$  a szokásos spinfüggvény:  $\eta_{m_s}(s) = \delta_{m_s s}$ , és  $m_s = \pm 1, s = \pm 1$ .

A Pauli-elv szerint a teljes hullámfüggvény Slater-determinánsként írható föl:

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi(1|1) & \dots & \Phi(1|N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi(N|1) & \dots & \Phi(N|N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{\alpha\}} (-1)^{P_\alpha} \Phi(1|\alpha_1) \dots \Phi(N|\alpha_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{\alpha\}} (-1)^{P_\alpha} \Phi(\alpha_1|1) \dots \Phi(\alpha_N|N). \end{aligned} \quad (\text{II.102})$$

Itt  $\{\alpha\}$  jelenti az  $1, 2, \dots, N$  számokból permutációval kapott  $\alpha_1, \dots, \alpha_N$  számsorozatot.  $P_\alpha$  a permutáció párossága: megadja, hány cserével lehet eljutni az  $1, 2 \dots N$  számsorozathoz az  $\{\alpha\}$ -hoz.

Megmutatjuk, hogy  $\psi$  így 1-re normált:

$$\int \psi^* \psi d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N = 1,$$

ahol  $\int d\mathbf{q}_1 \equiv \int d^3\mathbf{r}_1 \sum_{s_1=-1}^{+1}$  stb. Ugyanis,

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N &= \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}\{\beta\}} \int (-1)^{P_\alpha} (-1)^{P_\beta} \Phi^*(\alpha_1|1) \dots \Phi^*(\alpha_N|N) \\ &\quad \times \Phi(\beta_1|1) \dots \Phi(\beta_N|N) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}\{\beta\}} (-1)^{P_\alpha} (-1)^{P_\beta} \delta_{\alpha_1\beta_1} \dots \delta_{\alpha_N\beta_N} = 1. \end{aligned}$$

Felhasználtuk, hogy a  $\Phi(i|\mathbf{q}_i)$  függvények ortonormáltak. A Kronecker-delták miatt az  $\{\alpha\}$  sorozat azonos a  $\{\beta\}$ -val, s így  $P_\alpha = P_\beta$ . A megmaradó  $\sum_{\{\alpha\}} 1$  összeg éppen  $N!$ , mert az  $N$  számnak ennyi lehetséges elrendezése van. A normáltság tehát teljesül.

A következő tárgyalás szempontjából az egyszerűbb jelölésmódot az jelenti, ha az alrendszer fent definiált  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  sűrűségmátrixa helyett annak konjugáltját tekintjük



sűrűségmátrixnak, tehát ha a  $\rho^* \rightarrow \rho$  helyettesítéssel élünk. Ezt figyelembe véve, (II.90) alapján az egyrészecke sűrűségmátrix ( $\mathbf{x} \equiv \mathbf{q}_1$ ):

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \int \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \psi(\mathbf{x}', \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) d\mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}\{\beta\}} (-1)^{P_\alpha} (-1)^{P_\beta} \Phi^*(\alpha_1|\mathbf{x}) \Phi(\beta_1|\mathbf{x}') \delta_{\alpha_2\beta_2} \dots \delta_{\alpha_N\beta_N}.\end{aligned}$$

$\{\alpha\}$  és  $\{\beta\}$  ugyanazokat a számokat tartalmazzák, ezért abból, hogy  $\alpha_2 = \beta_2, \dots, \alpha_N = \beta_N$ , már következik, hogy  $\alpha_1 = \beta_1$ . Ekkor  $P_\alpha = P_\beta$ , és

$$\rho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}} \Phi^*(\alpha_1|\mathbf{x}) \Phi(\alpha_1|\mathbf{x}').$$

Minden rögzített  $\alpha_1$ -hez a többi szám  $(N-1)!$  permutációja tartozik, de  $\alpha_1$  tetszőleges lehet, ezért

$$\rho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi^*(i|\mathbf{x}) \Phi(i|\mathbf{x}').$$

Más alakban:

$$\rho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_i \frac{n_i}{N} \Phi^*(i|\mathbf{x}) \Phi(i|\mathbf{x}'),$$

ahol  $n_i$  az  $i$ -edik állapotban lévő részecskék száma,  $n_i = 0$  vagy 1. Az összegzés most az összes lehetséges állapotra kiterjed. Érdemes megjegyeznünk, hogy  $p_i \equiv n_i/N$  jelenti annak a valószínűségét, hogy egy részecske az  $i$ -edik állapotban van.  $\rho_1$ -ben az összes egyrészecke hullámfüggvény szerepel, tehát az egyetlen részecskéből álló alrendszer nem írható le hullámfüggvénnyel. Abban az esetben, ha a

$$\tilde{\psi} = \Phi(1|1)\Phi(2|2) \dots \Phi(N|N)$$

állapotot használtuk volna, tehát, ha nem vettük volna figyelembe a részecskék kvantummechanikai azonosságából eredő követelményt, a

$$\rho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \Phi^*(1|\mathbf{x}) \Phi(1|\mathbf{x}')$$

sűrűségmátrixot kaptuk volna, (II.100)-nak megfelelően.  $\tilde{\psi}$  megkülönböztethető szabad részecskéket ír le. Általánosan is igaz, hogy megkülönböztethető és független alrendszerek esetén az alrendszerhez mindig rendelhető hullámfüggvény. Azt látjuk tehát, hogy a szabad elektronokat tartalmazó rendszerben egy részecske nem írható le csak sűrűségmátrixszal, s ez a megkülönböztethetlenség következménye.

Az eddigiekben csak azt vizsgáltuk, hogy a teljes rendszer adott  $\Phi_i$  állapotában mekkora az  $\langle f \rangle$  várható érték, tehát csak a kvantummechanika természetéből adódó átlagolást végeztük el. Térjünk át most a statisztikus fizikai leírasmódra!

Tudjuk, hogy gyakorlatilag kivihetetlenül sokáig kellene mérni ahhoz, hogy egy makroszkopikus test energianívóit pontosan meghatározzuk, tehát ahhoz, hogy a

rendszer kvantumszámait megismerjük. Ezért zárt rendszerek esetén nincs elég információ ahhoz, hogy ismerjük az állapotfüggvényt, csak azt tudjuk, hogy az egyes paraméterek milyen intervallumba esnek. Így a statisztikus fizikai leírásban, zárt rendszerek esetén sem használhatunk hullámfüggvényt, a sűrűségmátrixot kell alkalmazni.

Makroszkopikus kvantummechanikai rendszereket is sokasággal írunk le. Ennek elemei mindazok a testek, melyek hullámfüggvénye összefér a rendszerről való információkkal. A statisztikus fizikai átlagolás ezek után úgy történik, hogy minden egyes lehetséges állapotban kiszámoljuk az adott mennyiség kvantummechanikai várható értékét, s ezután ezt még a sokaságra is átlagoljuk.

Konkréten: az

$$\langle f \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} f_{nm}$$

összegben  $\rho_{nm}$  függ a teljes rendszer  $\Phi_i$  állapotától, de  $f_{nm}$  nem, mert az csak az  $n$  és  $m$  állapotokat tartalmazza. Ez az  $\langle f \rangle$  tehát a sokaság egy eleméhez tartozó érték. A sokaságra vett átlag formálisan így írható:

$$\overline{\langle f \rangle} = \sum_{n,m} \overline{\rho_{mn}} f_{nm} = \text{Sp}\{\overline{\hat{\rho}} \hat{f}\}. \quad (\text{II.103})$$

Ebből leolvasható, hogy a sokasággal történő számolásakor a

$$\rho_{mn}^{(\text{sokaság})} = \overline{\rho_{mn}} \quad (\text{II.104})$$

sűrűségmátrixot kell használni. Nyilván az új  $\rho$  is felírható a (II.95) kifejezéssel, s ebből következik, hogy általános alakja most is (II.98):

$$\hat{\rho}^{(\text{sokaság})} = \sum_{i,j} \rho_{ij}^{(\text{sokaság})} |j\rangle \langle i|.$$

A továbbiakban a  $(\text{sokaság})$  indexet elhagyjuk, hiszen úgyis csak ezzel foglalkozunk.

Tegyük föl, hogy a  $\hat{\rho}$  operátort sikerült diagonizálni az  $|i\rangle$  ortonormált függvényrendszerrel. A Dirac-jelöléssel ekkor

$$\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle P_i \langle i| \quad (\text{II.105})$$

írható. A  $P_i$  szám szemléletes jelentését az

$$\overline{\langle f \rangle} = \text{Sp}\{\hat{\rho} \hat{f}\} = \sum_{i,j} \langle j|i\rangle P_i \langle i|\hat{f}|j\rangle = \sum_i P_i \langle i|\hat{f}|i\rangle$$

összefüggésből lehet leolvasni.  $P_i$  annak a valószínűsége, hogy a rendszer az  $i$ -vel jelölt állapotban legyen. Az egyes sokaságokban  $P_i$  értékeit már ismerjük, legalábbis

abban az esetben, amikor az energia sajátértékeivel lehet számolni mátrixelemei helyett, tehát, amikor *energia-reprezentációban* vagyunk. Ennek megfelelően az egyes sokaságok sűrűségmátrixai:

**Mikrokanonikus sokaság:**

$$\hat{\rho} = \sum_{\substack{i \\ (E \leq E_i \leq E + \delta E)}} |i\rangle \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} \langle i|. \quad (\text{II.106})$$

Az  $\Omega(E, \delta E)$  állapotszámot (II.3) határozza meg.

**Kanonikus sokaság:**

$$\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \langle i| = \sum_i |i\rangle \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{Z} \langle i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}, \quad (\text{II.107})$$

hiszen az egyes mennyiségek mátrixelemei azonosak.  $Z$ -t (II.31)-gyel definiáljuk:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \equiv \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \right\}.$$

**Nagykanonikus sokaság:**

$$\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle \frac{e^{-\beta E_i - \alpha N_i}}{\mathcal{Z}} \langle i| = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}} - \alpha \hat{N}}}{\mathcal{Z}}, \quad \mathcal{Z} = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}} - \alpha \hat{N}} \right\} \quad (\text{II.108})$$

( $\hat{N}$  a részecskeszám operátora).

**T-p sokaság:**

$$\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle \frac{e^{-\beta(E_i - pV_i)}}{Y} \langle i| = \frac{e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} + pV)}}{Y}, \quad Y = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} + pV)} \right\}. \quad (\text{II.109})$$

Azonos részecskékből álló rendszer esetén természetesen csak a megfelelő szimmetriával rendelkező állapotok valósulhatnak meg, s  $\{|i\rangle\}$  ezt a függvényrendszert jelenti.

Érdemes felírni az entrópia legáltalánosabb definícióját:

$$S = -k_B \text{Sp} \{ \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \} = -k_B \overline{\ln \hat{\rho}}. \quad (\text{II.110})$$

Ez visszaadja az eredeti meghatározást is, hiszen (II.106) szerint

$$S = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega(E)} \ln \frac{1}{\Omega(E)} = k_B \ln \Omega(E).$$

Felhasználtuk, hogy  $\Omega(E)$  független  $i$ -től. (II.110) a kanonikus sokaság  $\hat{\rho}$  operátorával is ismert összefüggésre vezet:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \ln \left( \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \right) = k_B \ln Z + k_B \frac{1}{Z} \sum_i \beta E_i e^{-\beta E_i} \\ &= k_B \ln Z + k_B \beta \bar{E} = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T}. \end{aligned}$$

Hasonló gondolatmenet alkalmazható a többi sokaság esetén is.

A fenti entrópia-definícióban nem használtuk ki, hogy a rendszer egyensúlyban van, és azt sem, hogy makroszkopikus. A (II.110)-zel definiált  $S$  változásán tanulmányozhatók az egyensúly beállításával kapcsolatos problémák is.

Térjünk még vissza a sokaság felírásának kérdéséhez! Tekintsünk egy rendszert, melyben az  $F$  fizikai mennyiségről tudjuk, hogy értéke  $F_0$  és  $F_0 + \delta F$  közé esik, és tegyük föl, hogy a többi paramétert pontosan ismerjük. Jelöljük az  $\hat{F}$  operátor saját-függvényeit  $u_k$ -val

$$\hat{F} u_k(\mathbf{q}) = F_k u_k(\mathbf{q}).$$

Képezzük a következő  $\psi$  függvényt:

$$\psi = \sum_k' a_k u_k(\mathbf{q}),$$

ahol az összegezés a megengedett  $\delta F$  bizonytalanságon belül történik. Az  $a_k$  együtthatóktól függően nagyon sok ilyen függvény létezik. Rögzítsünk egy  $a_k^{(m)} \equiv r_k^{(m)} e^{i\Phi_k^{(m)}}$  sorozatot, mely a  $\psi_m$  függvényt állítja elő:

$$\psi_m = \sum_k' r_k^{(m)} e^{i\Phi_k^{(m)}} u_k(\mathbf{q}).$$

Ebből az a priori egyenlő valószínűségek elvét felhasználva:

$$\rho_{kl} = \overline{a_k a_l^*} \propto \sum_m a_l^{(m)*} a_k^{(m)} = \sum_m r_l^{(m)} r_k^{(m)} e^{i(\Phi_k^{(m)} - \Phi_l^{(m)})}$$

alakú, ami csak akkor lesz összhangban azzal, hogy a sűrűségmátrix diagonális (l. pl. (II.106)), ha feltesszük, hogy a  $\Phi_k^{(m)}$  fázis minden értéket felvehet, s így  $e^{i(\Phi_k^{(m)} - \Phi_l^{(m)})}$  átlaga nulla lesz, ha  $k \neq l$ . Ez a feltevés az ún. *véletlen fázisok elve*. Ahhoz tehát, hogy a sokaságok már ismert eloszlását visszkapjuk, a kvantummechanikában egy újabb posztulátumra is szükség van.

Azt látjuk tehát, hogy az eddigi formalizmusból semmi sem módosul, csak a kvantummechanika nyelvén történő általános leíráshoz a sűrűségmátrix fogalmát kell használni, s még egy posztulátum bevezetése szükséges.

## II.12. Korrelációs függvények

A különböző rendszerek, de elsősorban a kölcsönható rendszerek leírásában nagy szerepe van az ún. *korrelációs függvényeknek*. Most a *párkorrelációs függvényt* definiáljuk, azonos részecskékből álló rendszerre. A  $P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  párkorrelációs függvény jelentése a következő: ha valamelyik részecske az  $\mathbf{r}_1$  helyen  $s_1$  spinnel található (vagyis: koordinátája  $\mathbf{q}_1 \equiv \{\mathbf{r}_1, s_1\}$ ), akkor  $P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  annak a valószínűsége, hogy valamelyik másik részecske az  $\mathbf{r}_2$  helyen legyen  $s_2$  spinnel (vagyis  $\mathbf{q}_2 = \{\mathbf{r}_2, s_2\}$  koordinátái legyenek).

Abban az esetben, ha az egész rendszer leírható hullámfüggvénnyel (ez csak a  $T = 0$  hőmérsékleten lehetséges):

$$P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = N(N-1) \int |\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N \quad (\text{II.111})$$

$$\left( \int d\mathbf{q}_i \equiv \int d^3\mathbf{r}_i \sum_{s_i} \right).$$

$\int |\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N$  ugyanis azt adja meg, hogy milyen valószínűséggel lesz a 2. indexű részecske a  $\mathbf{q}_2$  "helyen", ha az 1. indexű a  $\mathbf{q}_1$  "helyen" van. A részecskék azonban nem megkülönböztethetők, ezért bármelyik két rögzített index esetén ugyanez az eredmény. Az első indexet  $N$ , a másodikat, melynek ettől különböznie kell lennie,  $N-1$  féleképpen választhatjuk ki. Így (II.111)-hez jutunk.

A párkorrelációs függvény szoros kapcsolatban van a kétrészecske sűrűségmátrixszal. A kétrészecske sűrűségmátrixot úgy kapjuk, hogy alrendszernek két részecskét tekintünk. A (II.90) definíció szerint:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \int \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{q}_3, \dots, \mathbf{q}_N) \\ &\quad \times \psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{q}_3, \dots, \mathbf{q}_N) d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N. \end{aligned} \quad (\text{II.112})$$

(II.111) és (II.112) összehasonlításából:

$$P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = N(N-1)\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2), \quad (\text{II.113})$$

tehát a párkorrelációs függvény a koordináta reprezentációbeli kétrészecske sűrűségmátrix diagonális elemével arányos. A spinekre összegezve:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \sum_{s_1, s_2} P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = N(N-1) \sum_{s_1, s_2} \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2). \quad (\text{II.114})$$

Vezessük be a

$$\hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') \equiv \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{ss_i} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta_{s's_j} \quad (\text{II.115})$$

párkorrelációs operátort. Könnyen látható, hogy  $P(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$  nem más, mint  $\hat{P}$  kvantummechanikai átlagértéke:

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') \rangle &= \int \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \psi^* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{ss_i} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta_{s's_j} \psi d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \\ &= N(N-1) \int |\psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}_3, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N = P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s'). \end{aligned} \quad (\text{II.116})$$

A Dirac-delták és a hullámfüggvény fölcserélhető, ezért ezt is írhatjuk:

$$P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \int \hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') |\psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N. \quad (\text{II.117})$$

A spinre összegzett párkorrelációs operátor,

$$\hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \sum_{s, s'} \hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (\text{II.118})$$

azt adja meg, hogy milyen valószínűséggel van részecske az  $\mathbf{r}'$  helyen, ha ugyanakkor valamelyik másik részecske az  $\mathbf{r}$  helyen tartózkodik, és a részecskék spinje tetszőleges lehet.

Érdeemes bevezetni az  $s$  spinű részecskék sűrűségének  $\hat{n}$  operátorát is (ami *nem* azonos a sűrűségoperátorral!):

$$\hat{n}(\mathbf{r}, s) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s, s_i}. \quad (\text{II.119})$$

(A fenti összefüggés nemcsak kvantumosan érvényes, hiszen ez egyben az adott konfigurációhoz tartozó sűrűség klasszikus kifejezése is.) Az  $s$  spinű részecskék  $\mathbf{r}$  helyen mért sűrűsége ezen  $\hat{n}$  kvantummechanikai várható értéke, mert

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}(\mathbf{r}, s) \rangle &= \int \sum_{i=1}^N \psi^* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s, s_i} \psi d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s, s_i} |\psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \end{aligned}$$

$$= N \int |\psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N = n(\mathbf{r}, s). \quad (\text{II.120})$$

Az is leolvasható, hogy

$$\hat{n}(\mathbf{r}, s) = N\rho_1(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s), \quad (\text{II.121})$$

ami azt mutatja, hogy a sűrűség operátora az egyrészecke sűrűségmátrix diagonális elemével arányos.

A teljes sűrűség operátorát úgy kapjuk, hogy a spinre összegzünk:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_s \hat{n}(\mathbf{r}, s) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (\text{II.122})$$

Az előzőkhöz hasonlóan belátható, hogy ennek várható értéke a sűrűség:

$$\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle = n(\mathbf{r}). \quad (\text{II.123})$$

A párkorrelációs operátor és a sűrűség operátora nem független egymástól. A (II.115) definíció ugyanis átírható így:

$$\hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{ss_i} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta_{s's_j} - \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta_{ss_i} \delta_{s's_i}.$$

Mivel

$$\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta_{ss_i} \delta_{s's_i} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ss'} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s's_i},$$

$$\hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \hat{n}(\mathbf{r}, s) \hat{n}(\mathbf{r}', s') - \hat{n}(\mathbf{r}, s) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ss'}. \quad (\text{II.124})$$

$s$ -re és  $s'$ -re összegezve:

$$\hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') - \hat{n}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.125})$$

Ha a rendszer nem az abszolút zérus hőmérsékleten van, az egész rendszer nem írható le hullámfüggvénnyel, csak sűrűségmátrixszal. A sűrűségmátrix használata éppen annak felel meg, hogy nemcsak kvantummechanikai, hanem a sokaságra vett átlagolást is el kell végezni. Az előzőekben látott operátorok tulajdonságai alapján a  $T \neq 0$  esetben a definíciókat úgy általánosítjuk, mint az operátoroknak a teljes rendszer sűrűségmátrixával vett átlagát.

Kanonikus sokaságban a teljes rendszer sűrűségmátrixának energia-sajátfüggvényekkel kifejezett alakja (II.107) szerint:

$$\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N) = \sum_n P_n \psi_n^*(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \psi_n(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N), \quad (\text{II.126})$$

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \quad \hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n \psi_n.$$

Tetszőleges fizikai mennyiség átlaga:

$$\langle f \rangle = \text{Sp}\{\hat{f}\hat{\rho}\} = \int [\hat{f}\rho(\mathbf{q}, \mathbf{q}')]_{\mathbf{q}=\mathbf{q}'} d\mathbf{q}$$

( $\mathbf{q} \equiv \{\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N\}$ ). Mivel a  $\hat{P}$ -ban szereplő Dirac-delták és a hullámfüggvények felcserélhetők, a párkorrelációs függvény így írható:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \overline{\langle \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle} = \int \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{q}, \mathbf{q}) d\mathbf{q} \\ &= \int \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \end{aligned} \quad (\text{II.127})$$

ahol

$$F(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \sum_{s_1, \dots, s_N} \rho(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N). \quad (\text{II.128})$$

Másrészt viszont  $\hat{P}$ -t behelyettesítve:

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N(N-1) \sum_n \sum_{s, s'} P_n |\psi_n(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}_3, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N. \quad (\text{II.129})$$

A szummázott mennyiség éppen a spinekre átlagolt  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$  kétrészecske sűrűségmátrix diagonális eleme ( $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}'_2$ ) nem nulla hőmérsékleten, tehát (II.114) továbbra is fennáll.

(II.128)-ből leolvasható, hogy  $F$  szemléletes jelentése az, hogy milyen valószínűséggel vannak az egyes részecskék az  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  helyeken. Ennek megfelelően  $F$  klasszikus kifejezése:

$$F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta E(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \frac{d\mathbf{p}}{N! h^{3N}}. \quad (\text{II.130})$$

A párkorrelációs függvényt a klasszikus esetben (II.127) második egyenlete alapján kell számolni, de a fenti  $F$  segítségével.



### II.13. A válaszfüggvény

Gyakran előfordul az az eset, hogy a vizsgált rendszert valamilyen külső térbe helyezzük. A  $h(\mathbf{r})$  térről feltesszük, hogy időben állandó, a helytől azonban természetesen függ. Ha a rendszer Hamilton-függvénye, ill. -operátora eredetileg  $\mathcal{H}$  volt, akkor a  $h(\mathbf{r})$  tér bekapcsolása után így módosul

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H} - \int p(\mathbf{r})h(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (\text{II.131})$$

ahol  $p(\mathbf{r})$  a külső térhez konjugált mennyiség az  $\mathbf{r}$  helyen. A kvantummechanikai leírásban  $p(\mathbf{r})$  operátor. Nézzünk néhány példát! Külső térbe helyezett töltött részecskék esetén  $h(\mathbf{r})$  a  $\varphi(\mathbf{r})$  potenciállal,  $p(\mathbf{r})$  az  $n(\mathbf{r})$  sűrűség ellentettjével arányos. Mágneses rendszerben  $h$ -nak a  $H$  mágneses térerősség,  $p$ -nek az  $M$  mágnesezettség felel meg, dielektrikumban pedig az  $E$  elektromos térerősség, ill. a  $P$  polarizációs vektor adott irányú komponense.

Amennyiben  $h$ -t  $\delta h(\mathbf{r})$  értékkel megváltoztatjuk, nyilván új egyensúlyi helyzet alakul ki, és a  $p$  mennyiség várható értéke is megváltozik. Jelöljük ezt a változást  $\overline{\delta p(\mathbf{r})}$ -rel. Az új Hamilton-függvény, ill. -operátor:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 - \int p(\mathbf{r})\delta h(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (\text{II.132})$$

Kis  $\delta h$  esetén  $\delta p$  nyilván lineárisan függ  $\delta h$ -től, ez a kapcsolat azonban rendszerint nem egyszerű arányosság, hanem a következő összefüggés:

$$\overline{\delta p(\mathbf{r})} = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\delta h(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'. \quad (\text{II.133})$$

A  $\delta h$  változásra a rendszer a  $\overline{\delta p}$  változással "válaszol", ezért  $\chi$ -t *válaszfüggvénynek* szokás nevezni (de használatos az általánosított szuszceptibilitás elnevezés is).

Mind a kvantumos, mind a klasszikus esetben általános összefüggés vezethető le a válaszfüggvény, illetve a rendszer eredeti,  $\mathcal{H}_0$ -hoz tartozó egyensúlyi állapotára jellemző korrelációs függvény között. Ez annak az alapvető tulajdonságnak a folyománya, hogy a rendszer szempontjából a fluktuáció következtében létrejövő, ill. a külső változtatást kifejező  $\delta h(\mathbf{r})$ -nek ugyanaz a hatása, s ezért a fluktuációkra jellemző korrelációs függvény és a válaszfüggvény nem független egymástól. A fent említett általános összefüggést most a klasszikus esetben vezetjük le.

A fázistérbeli integrálra, a kvantummechanikai analógia alapján, érdemes a rövidebb Sp jelölést bevezetni ( $\text{Sp} \equiv \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i / h^{3N}$ ).  $\overline{\delta p(\mathbf{r})}$  definíciója szerint:

$$\overline{p(\mathbf{r})} = \overline{p(\mathbf{r})}^{(0)} + \overline{\delta p(\mathbf{r})}$$

$\overline{p(\mathbf{r})}^{(0)}$  a  $\mathcal{H}_0$ -lal képzett várható érték.) Másrészt viszont:

$$\overline{p(\mathbf{r})} = \frac{\text{Sp} \{ p(\mathbf{r}) \exp [-\beta(\mathcal{H}_0 - \int p(\mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}')] \}}{\text{Sp} \{ \exp [-\beta(\mathcal{H}_0 - \int p(\mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}')] \}}.$$

Kis  $\delta h(\mathbf{r})$  esetén  $\beta \int p(\mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \ll 1$ , így az ezen kifejezést tartalmazó exponenciálisok sorbafejthetők:

$$\overline{p(\mathbf{r})} = \frac{\text{Sp} \{ p(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{H}_0} + \beta e^{-\beta \mathcal{H}_0} \int p(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \}}{\text{Sp} \{ e^{-\beta \mathcal{H}_0} + \beta e^{-\beta \mathcal{H}_0} \int p(\mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \}}.$$

A  $\delta h$ -ban elsőrendű tagokig

$$\overline{p(\mathbf{r})} = \overline{p(\mathbf{r})}^{(0)} + \beta \int \overline{p(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}')}^{(0)} \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' - \beta \int \overline{p(\mathbf{r})}^{(0)} \overline{p(\mathbf{r}')}^{(0)} \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'.$$

Ebből:

$$\delta \overline{p(\mathbf{r})} = \beta \int \left\{ \overline{p(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}')}^{(0)} - \overline{p(\mathbf{r})}^{(0)} \overline{p(\mathbf{r}')}^{(0)} \right\} \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (\text{II.134})$$

Vezessük be a

$$\begin{aligned} C_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \overline{\left( p(\mathbf{r}) - \overline{p(\mathbf{r})}^{(0)} \right) \left( p(\mathbf{r}') - \overline{p(\mathbf{r}')}^{(0)} \right)}^{(0)} \\ &\equiv \overline{p(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}')}^{(0)} - \overline{p(\mathbf{r})}^{(0)} \overline{p(\mathbf{r}')}^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{II.135})$$

függvényt, amit a  $p$  mennyiség korrelációs függvényének nevezünk.  $C_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ -ben csak a  $\mathcal{H}_0$ -lal képzett átlagok szerepelnek. A definícióból látszik, hogy  $C_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  az  $\mathbf{r}$  helyen mérhető fluktuációt adja meg.

A válaszfüggvény meghatározásából leolvasható a következő lényeges összefüggés:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{k_B T} C_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{II.136})$$

Homogén rendszerben  $C_p$  és  $\chi$  is csak az  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  relatív koordináta függvénye.

Abban a speciális esetben, amikor külső térbe helyezett töltött részecskéről van szó,  $p$  az  $n$  sűrűségnek felel meg, pontosabban  $p = -n$ ,

$$\delta \overline{n(\mathbf{r})} = -\beta \int C_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \quad (\text{II.137})$$

$$C_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} - \overline{n(\mathbf{r})} \overline{n(\mathbf{r}')}. \quad (\text{II.138})$$

(A továbbiakban a 0 indexet nem írjuk ki.) A (II.125) definícióból:

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} - \overline{n(\mathbf{r})}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.139})$$

Ekkor tehát:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{k_B T} \left( P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \overline{n(\mathbf{r})} \overline{n(\mathbf{r}')} + \overline{n(\mathbf{r})}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right), \quad (\text{II.140})$$

vagyis a válaszfüggvény kifejezhető a párkorrelációs függvénnyel. Homogén rendszerben  $\overline{n(\mathbf{r})} = n$  állandó, és

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{k_B T} (P(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - n^2 + n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')). \quad (\text{II.141})$$