BEVEZETÉS A STATISZTIKUS FIZIKÁBA ÉS A TERMODINAMIKÁBA

SAILER KORNÉL

DEBRECENI EGYETEM

Elméleti Fizikai Tanszék

DEBRECEN

2004.-2005.

Contents

1 A STATISZTIKUS FIZIKA ALAPELVEI

1.1 A statisztikus fizika célja

A statisztikus fizika arra vállalkozik, hogy ,,hidat verjen" a makroszkopikus testek fizikája és a mikrovilág fizikája között. A makroszkopikus testek mikroszkopikus, azaz atomos, ill. molekuláris, avagy annál is részletesebb szubatomi szerkezetéről mérési tapasztalataink alapján mikroszkopikus modellt alkotunk. A kvantummechanikában ezt a mikroszkopikus modellt a testnek, mint egymással kölcsönható részecskékből (atomokból, molekulákból, stb.) álló fizikai rendszernek a mikroszkopikus Hamilton-operátora írja le matematikailag. A Hamilton-operátor – a fizikai modell jóságától függően – jól-rosszul visszatükrözi, hogy a test atomos felépítése milyen és, hogy a testet alkotó atomok, molekulák között milyen kölcsönhatások uralkodnak. A statisztikus fizika a test ezen mikroszkopikus modellje alapján megmondja, hogy milyennek észleli az a megfigyelő a test fizikai viselkedését, aki csak makroszkopikus mérőeszközöket használ. A makroszkopikus mérőeszközök közös sajátsága, hogy

1. nem észlelik az atomi mozgások időskáláján végbemenő ,,gyors" változásokat, hanem azokra időben ,,kiátlagolnak";
2. nem észlelik az egyes atomok mozgását, hanem térben is ,,kiátlagolnak" a testnek kicsiny, de makroszkopikus darabkáira, amelyek lineáris mérete sokkal nagyobb, mint az atomok átlagos távolsága.

A makroszkopikus mérések tehát nem érzékelik a test mikroszkopikus szerkezetéből adódó finomabb részleteket. Amikor a statisztikus fizika megmondja, hogy makroszkopikus mérések során a test milyen fizikai tulajdonságokat, viselkedést mutat, akkor adottnak veszi nemcsak a test mikroszkopikus modelljét, hanem a mikroszkopikus alkotó részek (atomok, molekulák, stb.) közötti kölcsönhatások erőtörvényeit és a mikrovilágban uralkodó kvantumfizikai mozgástörvényeket.

A statisztikus fizika módszere a **becslés**: a makrotestek makroszkopikus jellemzőinek változását becsüli a test mikroszkopikus modellje szempontjából hiányos adatok (információ) alapján. Az adatok hiányossága azt jelenti, hogy a becslés a test mikroállapotának pontos ismerete nélkül történik. A mikroállapot a testnek, mint mikroszkopikus szerkezettel rendelkező kvantummechanikai rendszernek a kvantummechanikai állapota.

A közvetlen út a mikrovilág és a makrovilág törvényei közötti kapcsolat tisztázására az lenne, hogy megoldanánk a mikroszkopikus dinamika mozgásegyenleteit, azaz a test kvantummechanikai állapotát meghatároznánk a kvantummechanika által előírt módon. Ez az út azonban általában **nem járható.** Egyetlen, jól definiált hullámfüggvénnyel jellemzett állapot megadásához pontosan annyi darab egyidejűleg mérhető, független fizikai mennyiség értékének megadása (megmérése) szükséges, amennyi a test szabadsági fokainak a száma. **Az egyidejűleg mérhető fizikai mennyiségeknek azt a rendszerét, amelyek ismerete szükséges és elegendő a kvantummechanikai állapot megadásához, a fizikai mennyiségek teljes rendszerének nevezzük.** Ennyi adatnak a rögzítése is egy hasonlóan sok szabadsági fokú rendszer állapotaként lehetséges, tehát technikailag valójában megoldhatatlan. Ugyanakkor a makroszkopikus megfigyelő csak néhány fizikai mennyiség értékét figyeli meg, amelyek a fizikai mennyiségek teljes rendszerében szereplő mennyiségeknek általában speciális kifejezései. Ezek nem határozzák meg a test mikroállapotát egyértelműen. A makroszkopikus mennyiségek különböző értékcsoportjaihoz kvantummechanikai állapotok páronként ortogonális alterei tartoznak. Egy-egy ilyen altér még általában nagyon sok dimenziós lehet, azaz a mikroállapot még akkor is nagyon sokféle lehet, ha valahány makroszkopikus mennyiség értéke rögzített.

A fentiek alapján **a statisztikus fizikában arra az álláspontra helyezkedünk, hogy a testek makroszkopikus jellemzéséhez nincs is szükség a mikroállapotuk pontos ismeretére,** hiszen sem a makroszkopikus környezet nem határozza azt meg egyértelműen, sem pedig a rendszerre vonatkozó makroszkopikus mérések nem hordoznak arra vonatkozóan kimerítő információt. A statisztikus fizikai becslés minősége azonban függ(het) attól, hogy hogyan választottuk azokat a makroszkopikus mennyiségeket, amelyek segítségével akarjuk vizsgálni a makroszkopikus test viselkedését, más hasonló testekkel való kölcsönhatását.

1.2 Kölcsönhatás a környezettel

1.2.1 Zárt és nyílt fizikai rendszerek

A testek a környezetükkel (más testekkel) való kölcsönhatásuk tekintetében **lehetnek zárt vagy nyílt fizikai rendszerek.**

1. **Zárt fizikai rendszeren olyan testet értünk, amely a környezetével nincsen semmilyen kölcsönhatásban.** Mint azt korábbi tanulmányainkból tudjuk, az ilyen test Hamilton-operátora invariáns az inerciális vonatkoztatási rendszer térbeli eltolásával és térbeli elforgatásával szemben, valamint az időbeli eltolásokkal szemben is. Következésképpen az ilyen testnek rendre állandó a teljes impulzusa, a teljes impulzusmomentuma és az energiája. A továbbiakban csak olyan rendszerekkel fogunk foglalkozni, amelyekben részecskék nem keletkeznek, és nem semmisülnek meg. Az ilyen rendszerek leírhatók a kvantummechanika segítségével, és ha zártak, akkor bennük a részecskék száma is állandó. (Ha különböző típusú részecskékből áll a zárt rendszer, és nem mennek benne végbe kémiai, vagy atommagreakciók, ill. a részecskéi stabilak, nem bomlanak el, akkor minden részecsketípusra külön-külön is érvényes a részecskeszám megmaradása.) Ezenkívül zárt rendszer össztöltése is állandó az elektromos töltésre érvényes lokális megmaradási törvény értelmében. (A töltés ugyanis csak akkor tudna megváltozni, ha ki- vagy beáramlana a test felületén, ez viszont ki van zárva, ha nincsen kölcsönhatás a környezettel.)

   Általában, ha ez lehetséges, akkor a statisztikus fizikai vizsgálatot olyan vonatkoztatási rendszerben szoktuk végezni, amelyben a test, mint egész nem végez sem haladó, sem forgó mozgást, azaz a teljes impulzusa és impulzusmomentuma zérus.

2. **Nyílt fizikai rendszeren olyan testet értünk, amely a többi testtel kölcsönhatásban áll.** A kölcsönhatás rendezettsége tekintetében két esetet érdemes megkülönböztetni.

   (a) **Test külső térben. Ekkor a fizikai rendszernek a környezettel való kölcsönhatása a környező testek valamilyen kollektív viselkedésének az eredménye.** Pl. a környező testek gravitációs mezőt, elektromágneses mezőt, stb. keltenek, amelyeknek a térerősségei, ill. potenciáljai az idő adott függvényeiként változnak a test különböző pontjaiban. Ugyancsak ide soroljuk azt az esetet is, ha az idő adott függvényeként változtatjuk kívülről a test makroszkopikus jellemzőit, mint pl. a részecskéinek a számát, az össztöltését, a térfogatát, stb. Utóbbit pl. egy dugattyúnak az idő függvényében adott módon történő mozgatásával érhetjük el, azaz a külső környezet kollektív mechanikai mozgása révén. Az ilyen kölcsönhatások leírhatók anélkül, hogy a környezet egyes szabadsági fokainak egyedi mozgásáról tudnunk kellene. Elegendő néhány $\xi_k(t)$ **kollektív paraméter**, mint az idő adott függvénye, amelyek a test Hamilton-operátorában szerepelnek.

Szóhasználat: Ha a kollektív $\xi_k(t)$ paraméterek nem függnek az időtől, akkor **sztatikus külső térről** beszélünk. Ha pedig az idő függvényében bekövetkező lényeges megváltozásuk karakterisztikus τ_ξ ideje sokkal nagyobb mint a gyors, atomi (szubatomi) mozgások τ_{a} karakterisztikus ideje, $\tau_\xi \gg \tau_{\mathrm{a}}$, akkor **kvázisztatikus külső terekről** beszélünk.

(b) **Rendezetlen kölcsönhatásról beszélünk, amikor a test és a környezete közötti kölcsönhatás nem jellemezhető semmilyen kollektív paraméterrel.** A test Hamilton-operátora ilyenkor nem értelmezhető csak akkor, ha elvonatkoztatunk a környezettel való kölcsönhatástól. A kölcsönhatási tagok egyaránt tartalmazzák a test és környezete részecskéinek szabadsági fokait, és így nem rendelhetők sem külön a test, sem külön a környezet Hamilton-operátorához. Ilyenkor nem létezik a test hullámfüggvénye sem.

1.2.2 A zárt rendszer csak idealizáció*

A zárt rendszer definíció szerint olyan test, amely semmilyen kölcsönhatásban sincsen a környezetével. Ez azonban, – bár jól közelíthető, de mégis megvalósíthatatlan. Legjobban azt tudjuk megvalósítani, hogy a vizsgált test és a környezetében levő más makroszkopikus testek közti kölcsönhatást megszűntessük. Hivatkozva a hallgatóság általános fizikai ismereteire, ez jelentheti azt, hogy

1. a testet vákuumban helyezzük el, azaz kellően távol visszük minden más testtől;
2. a testet olyan ,,falakkal" vesszük körül, amelyeket nagy vákuum vesz körül, s így a ,,falakon" se részecskék nem haladhatnak át, sem pl. elektromágneses mező nem ,,haladhat át". Utóbbit úgy lehet megvalósítani, hogy a ,,falak" ideális vezetők, amelyek teljesen leárnyékolják a külső elektromágneses teret. Ekkor sem külső elektromágneses sugárzás, sem kívül tartózkodó részecskékkel elektromágneses kölcsönhatás nem lehetséges. Megjegyzem, hogy általában kettős, vezető falakat szoktak használni a gyakorlatban és a két fal között vákuum van.

Azt gondolnánk, ha mindezt sikerül optimálisan megvalósítani, akkor a vizsgált test zárt. Szigorúan véve azonban még ekkor sem zárt rendszer a vizsgált test, mert az (a kettős falú edényen belül is) kölcsönhatásban van az elektromágneses mezővel, ami a vákuumban is mindenütt jelen van. Ezért tulajdonképpen a vizsgált test és a benne, ill. vele együtt (a kettős falú edényen belül) jelenlevő elektromágneses mező az, ami együttvéve zárt rendszer. Amikor tehát a vizsgált testet csak a belül található kondenzált anyaggal azonosítjuk, akkor még a fenti esetben sem beszélhetünk zárt rendszerről, hiszen a kondenzált anyag és a mindenütt jelenlévő elektromágneses mező közötti kölcsönhatás elvileg sem szüntethető meg. A kölcsönhatás közöttük azért van mindig jelen, mert a kondenzált anyag, bár természetes körülmények között elektromosan semleges, de töltött részecskékből épül fel: atomokból, amelyekben pozitív töltésű atommag és negatív töltésű elektronok vannak.

1.3 A mikroállapot. A betöltési valószínűségek létezésének elve

1.3.1 A mikroállapotok kvantummechanikai jellemzése

A testet alkotó részecskék (atomok, molekulák, stb.) világában a kvantummechanika törvényei uralkodnak. A test állapotának mikroszkopikus részletességű megadása ezért a kvantummechanika szabályai szerint lehetséges. A test mikroállapotát némileg eltérően tudjuk megadni, ha zárt, vagy külső térben elhelyezkedő nyílt rendszerről van szó, amelynek létezik a Hamilton-operátora, ill. olyankor, ha a környezettel rendezetlen kölcsönhatásban lévő nyílt rendszerről van szó, amelynek nem beszélhetünk (a kölcsönhatástól való elvonatkoztatás nélkül) a Hamilton-operátoráról.

1. *Zárt rendszernek, ill. külső térben elhelyezkedő rendszernek* létezik a $\hat{H}$ Hamilton-operátora. A rendszer mikroállapotát a rendszer $\Psi(x_1, \ldots, x_N; t)$ hullámfüggvénye írja le kimerítően, ahol x_a a rendszerben található a-adik ($a = 1, 2, \ldots, N$) részecske változói: $x_a = (\vec{r}_a, s_a)$, $\vec{r}_a$, ill. s_a az a-adik részecske helyzetvektora, ill. spinjének a z-tengelyre vett vetülete; N a részecskék száma a rendszerben; t az idő. Az $x_1, \ldots, x_N$ „koordináták" a fizikai mennyiségek egy teljes rendszerét alkotják. A hullámfüggvény a

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\partial_t\Psi \tag{1.1}$$

Schrödinger-egyenletnek adott $\Psi_0(x_1, \ldots, x_N) \equiv \Psi(x_1, \ldots, x_N; t_0)$ kezdőfeltételhez tartozó megoldása. A lineáris szuperpozíció elvének értelmében bármely két lehetséges állapot hullámfüggvényének lineáris kombinációja is egy lehetséges állapot hullámfüggvénye. Ezért az összes mikroállapot matematikailag egy lineáris vektorteret feszít ki, a fizikai rendszer mikroállapotainak Hilbert-terét.

Ha a rendszer Hamilton-operátora nem függ explicit módon az időtől (zárt rendszer vagy rendszer sztatikus külső térben), akkor a rendszer energiasajátállapotai stacionárius állapotok, amelyek a stacionárius Schrödinger-egyenlet megoldásai:

$$\hat{H}\phi_{n,r} = E_n\phi_{n,r} \tag{1.2}$$

ahol az n index a rendszer lehetséges energiaszintjeit indexeli az energiával szigorúan monoton növekedve. Ha feltesszük, hogy a test véges V térfogatú, akkor az energiaszintek diszkrétek. Általában d_n darab független E_n energiájú stacionárius állapot van. Az azonos energiájú független stacionárius állapotok d_n számát az E_n energiaszint elfajultsági fokának nevezzük. A stacionárius állapot hullámfüggvényének további r indexei arra utalnak, hogy általában az E_n energiasajátértékhez nem egy egy-dimenziós altér, hanem egy d_n dimenziós altér tartozik a rendszer mikroállapotainak a Hilbert-terében. Ezért általában a rendszer energiájához további fizikai mennyiségeket kell hozzávenni, hogy a fizikai mennyiségek egy teljes rendszerét kapjuk. Ez azt jelenti, hogy létezik további véges sok fizikai mennyiség, amelyek operátorai a Hamilton-operátorral és egymással páronként felcserélhetők, és amelyek sajátértékei az energiával együtt szükségesek és elegendők a mikroállapot egyértelmű meghatározásához. Ezen további fizikai mennyiségek értékeinek együttesét jelöltük r-rel. Mivel a stacionárius állapotban minden (az időtől explicit módon nem függő) fizikai mennyiség várható értéke állandó, azért a rendszer E_n energiája mellett a stacionárius állapot egyértelmű megadásához szükséges és elegendő további d_n darab r fizikai mennyiség várható értéke is állandó. Ezek egyúttal a szóban forgó, az energiával egyidejűleg mérhető mennyiségek operátorainak a sajátértékei, az ún. ,,jó kvantumszámok".

Minden valóságos fizikai rendszernek van legalacsonyabb energiájú állapota, legyen ennek energiája E_0. Az ilyen állapotot alapállapotnak nevezzük. **Alapállapot mindig létezik.** Ha nem létezne ilyen állapot, akkor a rendszer egyre alacsonyabb állapotokba történő kvantumátmenetek révén tetszőlegesen nagy energiát tudna leadni. Az ilyen rendszer tehát nem lenne stabil és belőle korlátlanul lehetne energiát kinyerni, ami ellentmond a tapasztalatnak.

A statisztikus fizika szempontjából hasznos, ha **leszámláljuk a mikroállapotokat.** Legyen E egy tetszőlegesen választott energiaérték. A test azon mikroállapotainak száma, amelyek E_n energiája nem nagyobb a tetszőlegesen választott E értéknél, legyen

$$\widetilde{\Sigma}(E) = \sum_{\{n|E_0 \leq E_n \leq E\}} d_n = \sum_{n=0}^{\infty} d_n \Theta(E - E_n), \tag{1.3}$$

ahol

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{ha} \quad x \leq 0 \\ 0, & \text{ha} \quad x > 0 \end{cases} \tag{1.4}$$

a Heaviside-féle lépcsőfüggvény. A kapott $\widetilde{\Sigma}(E)$ függvény az energiának lépcsős függvénye, véges d_n ugrásai vannak azokban az E pontokban, ahol $E = E_n$ éppen valamelyik energiasajátértékkel egyezik meg.

Ha a test térfogata nagyon nagy ($V \to \infty$) és a gerjesztési energia $E_n - E_0 \gg E_0$, akkor általában a szomszédos energiasajátértékek nagyon közel helyezkednek el egymáshoz. Ekkor a lépcsős $\widetilde{\Sigma}(E)$ függvényt jól közelíthetjük egy folytonos $\Sigma(E)$ függvénnyel, amelyet definiálhatunk mozgó átlagolással,

$$\Sigma(E) = \int_{E-\frac{1}{2}\Delta E}^{E+\frac{1}{2}\Delta E} dE' \widetilde{\Sigma}(E'), \tag{1.5}$$

ahol az átlagoláshoz használt energiaintervallum ΔE szélességét úgy választjuk, hogy az sokkal nagyobb legyen, mint a szomszédos energiaszintek egymáshoz képesti távolsága, és sokkal kisebb, mint az $E - E_0$ gerjesztési energia. A kapott $\Sigma(E)$ sima függvény jelentése, hogy a $\Sigma(E + dE) - \Sigma(E)$ különbség megadja a rendszer $[E, E + dE]$ enerigaintervallumba eső mikroállapotainak a számát. Ennek segítségével definiálhatjuk a mikroállapotok $g(E)$ állapotsűrűségét:

$$\Sigma(E + dE) - \Sigma(E) = g(E)dE, \quad \text{azaz} \quad g(E) = \partial_E \Sigma(E). \tag{1.6}$$

2. *A környezetével rendezetlen kölcsönhatásban lévő rendszer* **mikroállapotáról csak valószínűségi kijelentéseket tehetünk.** Legyen $\hat{H}$ a rendszer Hamilton-operátora, ha nem vesszük figyelembe a környezettel való rendezetlen kölcsönhatást, és s a test szabadsági fokainak száma. Legyen a rendszer állapotainak Hilbert-terében $\phi_{\{f_i\}}$ (az időtől explicit módon nem függő) fizikai

mennyiségek $\{\hat{F}_i\ (i=1,2,\ldots,s)\}$ teljes rendszerének $\{f_i\}$ sajátértékeihez tartozó, közös sajátfüggvényeinek ortonormált teljes rendszere:

$$\hat{F}_i\phi_{\{f_i\}} = f_i\phi_{\{f_i\}}, \tag{1.7}$$

és

$$\langle\{f_i'\}|\{f_i\}\rangle = \prod_{i=1}^{s}\delta_{f_i,f_i'}, \tag{1.8}$$

ahol $|\{f_i\}\rangle$ jelöli a $\phi_{\{f_i\}}$ hullámfüggvényű állapot vektorát a Hilbert-térben, és $\langle\ldots|\ldots\rangle$ az állapotvektorok skalárszorzatának jele. Ha a fizikai mennyiségek teljes rendszerébe az energiát is belevesszük, akkor a fizikai mennyiségek teljes rendszerét $(E_n,\{F_i\})$ alakban írjuk, ahol n indexeli a rendszer energia-sajátértékeit, növekvő sorrendben. Az F_i mennyiségek $i=1,2,\ldots,d_n$ száma pedig az n-edik energiaszint elfajultságának foka. A korábbi jelölésünkben használt r index az egyidejűleg mérhető mennyiségek $r=\{f_i\}$ értékeinek halmazát jelöli.

A mikroállapotot általában úgy adhatjuk meg, hogy megválasztjuk a fizikai mennyiségek egy $\{F_i\}$ teljes rendszerét, és megadjuk annak a $0\leq\rho_{\{f_i\}}=\rho_k\leq 1$ valószínűségeit, hogy a rendszert ezen mennyiségek valamelyik közös $\phi_{\{f_i\}}=\phi_k$ sajátállapotában találjuk. A ρ_k valószínűségeket **betöltési valószínűségeknek** nevezzük. A rendszert bizonyosan meg kell találjuk a sajátállapotok valamelyikében, ezért az összes, ϕ_k sajátállapothoz tartozó betöltési valószínűség összege:

$$\sum_{\{f_i\}}\rho_{\{f_i\}} = \sum_k \rho_k = 1. \tag{1.9}$$

Ha a ρ_k betöltési valószínűségek között legalább kettő nullától különböző, akkor **kevert állapotról** beszélünk. Ha a betöltési valószínűségek egy kivételével mind nullával egyenlők, akkor **tiszta állapotról** beszélünk. A $\rho_{\{f_i\}}=\prod_{i=1}^{s}\delta_{f_i,f_{i0}}$ betöltési valószínűségek pl. tiszta állapotot jelentenek, amikor a test $\rho_{\{f_{i0}\}}=1$ valószínűséggel az $|\{f_{i0}\}\rangle$ állapotban található, és nulla annak a valószínűsége, hogy a testet bármelyik másik $|\{f_i\}\rangle$ $(f_i\neq f_{i0})$ állapotban találjuk. A zárt, ill. a környezetével csak külső terek révén kölcsönható rendszer esete ilyen tiszta állapot.

Miután a kvantummechanikai rendszer kevert állapota speciális esetként tartalmazza a hullámfüggvénnyel leírható tiszta állapotot is, általában **minden kvantummechanikai rendszer állapotát leírhatjuk kevert állapotként.**

1.3.2 A kevert és a tiszta állapot kapcsolatáról. Dekoherencia*

Kondenzált anyagból álló test (részecskék rendszere) elvileg nem tekinthető zárt rendszernek, mert a vákuumban mindenütt jelenlevő elektromágneses mezőkkel állandó kölcsönhatásban van, ami semmilyen módon nem szüntethető meg. Az elektromágneses mező és a test kölcsönhatása rendezetlen, a test gerjesztési energiát képes véletlenszerűen leadni, amit az elektromágneses mező fel tud venni. Ez az állandó, rendezetlen kölcsönhatás az, ami idővel egy zárt, kezdetben jól definiált hullámfüggvénnyel rendelkező kondenzált test mikroállapotából kevert állapotot „csinál".

Tegyük fel a kérdést, hogy mi is a lényegi különbség a tiszta és a kevert állapot között. Vegyünk az egyszerűség kedvéért olyan rendszert, ami $N=1$ darab részecskéből áll. Tegyük fel, hogy a részecskének 2 lehetséges energia-sajátállapota van, amelyek energiája E_0 és $E_1 > E_0$, és ezen stacionárius állapotok (időtől független) hullámfüggvénye rendre ϕ_0, ill. ϕ_1. Tegyük fel, hogy a részecske olyan kettős falú edény belsejében helyezkedik el, amilyet az 1.2.2. fejezetben írtunk le. Az edény belső falával határolt térrészben, mint vezetőnek az üregében, elektromágneses mező van jelen elektromágneses sugárzás formájában. Tegyük fel, hogy a részecske kölcsönhat az elektromágneses mezővel. Le tud annak adni $\Delta E = E_1 - E_0$ energiát elektromágneses sugárzás révén, ill. el tud nyelni elektromágneses sugárzást, és így kaphat ΔE energiát. Tegyük fel, hogy a $t = 0$ kezdeti időpillanatban előállítottuk a részecskét a

$$\Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_0 + \phi_1) \tag{1.10}$$

szimmetrikus hullámfüggvénnyel jellemzett tiszta állapotban. Ha nem lenne kölcsönhatás az elektromágneses mezővel, akkor ez az állapot a részecske $\hat{H}_{\mathrm{rke}}$ Hamilton-operátorának a hatására

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[c_0(t)\phi_0 + c_1(t)\phi_1] \tag{1.11}$$

szerint változna az idő függvényében, ahol

$$c_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t}, \quad c_1(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} \tag{1.12}$$

lenne. Ez azt jelenti, hogy a két bázisállapot relatív fázisa

$$c_0(t)^* c_1(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta E\ t} \tag{1.13}$$

az idő **jól definiált** függvényeként periodikusan változna. A részecske állapota megmaradna a $\phi_0(t)$ és $\phi_1(t)$ stacionárius állapotok $\frac{1}{\sqrt{2}}$ amplitudójú, **koherens** szuperpozíciójának.

Később látni fogjuk, hogy vezető üregében ún. hőmérsékleti sugárzás van jelen. Ennek az itt a szerepe, hogy a részecske véletlenszerűen adhat le ill. vehet fel energiát az elektromágneses mezőtől. Ennek következtében a részecske ,,állapotában" a két bázisállapot relatív fázisa nem marad többé az időnek jól definiált függvénye. Az állapot koherenciája megszűnik. Helyette azt kell mondjuk, hogy vagy a ϕ_0, vagy a ϕ_1 stacionárius állapotban találjuk a részecskét, s ennek meghatározott rendre a ρ_0, ill. a ρ_1 valószínűsége. A két állapot azonban a relatív fázisok véletlenszerűsége miatt nem szuperponálódik lineárisan egyetlen hullámfüggvénybe. Az állapotot csak kevert állapotként, a ϕ_0 és a ϕ_1 állapotok ρ_0 és ρ_1 betöltési valószínűségeivel tudjuk leírni. A relatív fázisok kezdeti jól definiáltsága megszűnik, véletlenszerűvé válásukat nevezzük **dekoherenciának**.

Arra, hogy az elektromágneses mező kvantumának, a fotonnak a véletlenszerű kibocsátása megszünteti a hullámfüggvény koherenciáját van közvetlen kísérleti bizonyíték. Kettős résen bocsátanak át nagy molekulát (pl. C^{70}-molekula). Ennek hullámfüggvénye két olyan állapot szuperpozíciója, amikor a részecske az egyik, ill. a másik résen halad át. Ezt a kettős rés mögötti felfogó ernyőn észlelt interferencia-kép bizonyítja. A molekulákat azonban a kettős résen való áthaladás előtt lézerrel fel tudják melegíteni. Ha elég magas a hőmérsékletük, akkor megnő a valószínűsége, hogy a molekula elektromágneses (hőmérsékleti) sugárzás, fotonok kibocsátása révén energiát veszít. Mivel a foton detektálása révén eldönthetővé válik, hogy melyik résen haladt át a molekula, az interferenciakép a hőmérséklet növelésével fokozatosan megszűnik. (További részletek olvashatók a http://physicsweb.org/article/news/8/2/9 honlapon.)

Tegyük fel, hogy a kondenzált anyagot jól definiált hullámfüggvénnyel leírható alapállapotban, azaz tiszta állapotban sikerült létrehozni. A kondenzált anyag töltött részecskéinek a kölcsönhatása az elektromágneses mezővel, itt nem részletezhető kvantumfizikai megfontolások alapján olyan, mintha ezek a részecskék végtelen sok, különböző frekvenciájú, független, kvantált lineáris harmonikus oszcillátor rendszeréhez lennének csatolva. Az előbbiekkel szemben tegyük fel, hogy kívülről ,,mesterségesen" biztosítjuk, hogy az elektromágneses mezőt alkotó lineáris harmonikus oszcillátorok alapállapotú (abszolút zérus hőmérsékletű) gázt alkossanak. Az érdekes az, hogy a hozzájuk csatolt kondenzált anyag nem marad alapállapotban ekkor sem, hanem az elektromágneses mező oszcillátorainak zérusponti kvantumfluktuációi gerjesztik. Ennek az a következménye, hogy a kondenzált anyagnak a hőmérséklete zérustól különböző, $\mathcal{O}(\hbar)$ nagyságrendű lesz (ld. quant-ph/0402176). A jelenségnek van egy olyan következménye is, hogy ha kezdetben a kondenzált anyag jól definiált hullámfüggvénnyel leírható állapotban volt, akkor véges idő elteltével kevert állapotúvá válik, azaz ilyenkor is bekövetkezik a dekoherencia jelensége. A dekoherencia, ill. a kevert állapot megjelenése mögött az a tény húzódik meg, hogy a kondenzált anyag és az elektromágneses mező együttes rendszerének alapállapota nem a kondenzált anyag alapállapotának és a mező alapállapotának a szorzata a köztük levő kölcsönhatás miatt. A dekoherencia kérdésének tisztázása a fizika egyik aktuális kutatási területe.

1.3.3 A betöltési valószínűségek

A test mikroállapotainak az $k = \{f_i\}$ kvantumszámokkal történő jellemzése a kvantummechanika által megengedett legrészletesebb mikroállapotjellemzés. Annyira részletes, hogy a fizikai mennyiségek teljes rendszerének minden $\{f_i\}$ értékegyüttese egy-egy egy-dimenziós alteret határoz meg a $\hat{H}$ Hamilton-operátorral modellezett test állapotainak Hilbert-terében, amely alterek páronként ortogonálisak.

Az elmondottakból az is következik, hogy ha az $\{f_i\}$ mennyiségek közül csak néhánynak az értékét adjuk meg, akkor ezzel páronként ortogonális, magasabb dimenziós altereket jelölünk ki a Hilbert-térben. Legyen pl. $\mathcal{H}_\alpha$ egy ilyen altér, amelyhez a $\phi_1^{(\alpha)}, \dots, \phi_{n_\alpha}^{(\alpha)}$ páronként ortogonális állapotok egy-dimenziós alterei tartoznak, és amelyeknek a betöltési valószínűségei rendre $\rho_1^{(\alpha)}, \dots, \rho_{n_\alpha}^{(\alpha)}$. Ekkor a $\mathcal{H}_\alpha$ altér n_α dimenziós, és annak a valószínűsége, hogy a rendszert a $\mathcal{H}_\alpha$ altérben találjuk, $\rho_\alpha = \sum_{j=1}^{n_\alpha} \rho_j^{(\alpha)}$. Ez azt jelenti, hogy akkor is léteznek jól definiált betöltési valószínűségek, ha a test mikroállapotát nem jellemezzük kimerítően, vagyis nem arról beszélünk, hogy a test milyen ρ_k valószínűséggel található az egyes ϕ_k mikroállapotok valamelyikében, hanem csak arról, hogy milyen ρ_α valószínűségekkel található a mikroállapotok bizonyos, páronként ortogonális $\mathcal{H}_\alpha$ altereiben. Ezt – a kvantummechanikából következő tényt – **a betöltési valószínűségek létezése elvének** nevezzük. A betöltési valószínűségek létezése nagyon fontos a statisztikus fizikában, amikor általában nem fogjuk a test mikroállapotát kimerítően jellemezni.

1.3.4 Fizikai mennyiségek várható értékei

A mikroállapotok jellemzésére az egyidejűleg mérhető fizikai mennyiségek $\{F_i\}$ teljes rendszerét választottuk. **Hogyan számolhatjuk ki kevert állapotban a testen értelmezett tetszőleges F' fizikai mennyiség $\bar{F}'$ várható értékét?** A valószínűségszámítás szabályai szerint:

$$\bar{F}' = \sum_k \rho_k F'_{k,k} \tag{1.14}$$

ahol

$$F'_{k,k} = \langle k|\hat{F}'|k\rangle \tag{1.15}$$

az F' mennyiség várható értéke a $|k\rangle$ állapotú rendszerben.

A kvantummechanikai várható érték képzésének szabálya lehetővé teszi, hogy **értelmezzük a test sűrűség-operátorát:**

$$\hat{\rho} \equiv \sum_k \rho_k |k\rangle\langle k| \tag{1.16}$$

Ez az operátor önadjungált, a sajátértékei a valós, nulla és egy közé eső ρ_k betöltési valószínűségek. A sűrűség-operátor spurja 1, ami biztosítja, hogy $\sum_k \rho_k = 1$, azaz hogy annak a valószínűsége, hogy a testet a $|k\rangle$ mikroállapotok valamelyikében megtaláljuk, 1-gyel egyenlő. A fizikai mennyiségek teljes rendszerének közös sajátfüggvényei, mint bázis segítségével értelmezett sűrűség-operátort a továbbiakban **egzakt sűrűség-operátornak** nevezzük; ez jellemzi a test mikroállapotát, mégpedig azzal a legnagyobb részletességgel, amit a kvantummechanika megenged.

A sűrűség-operátor segítségével bármely fizikai mennyiség várható értéke

$$\bar{F}' = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{F}'), \tag{1.17}$$

ugyanis

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{F}') &= \sum_{k'} \langle k'|\hat{\rho}\hat{F}'|k'\rangle = \sum_{k,k'} \langle k'|k\rangle \rho_k \langle k|\hat{F}'|k'\rangle \\ &= \sum_k \rho_k \langle k|\hat{F}'|k\rangle = \sum_k \rho_k F'_{k,k}. \end{aligned} \tag{1.18}$$

Legáltalánosabban tehát a fizikai rendszer mikroállapotát a sűrűségoperátorával lehet jellemezni. Abban a ϕ_k bázisban, amelyben a sűrűségoperátor mátrixa diagonális, a diagonális mátrixelemek a ρ_k betöltési valószínűségek.

Az $|k_0\rangle$ tiszta állapotban a test sűrűségoperátora

$$\hat{\rho} = |k_0\rangle\langle k_0|. \tag{1.19}$$

1.3.5 Mikroszkopikus dinamika

Válasszuk most egészen általánosan az egyidejűleg mérhető fizikai mennyiségeknek a mikroállapotok jellemzéséhez használt teljes rendszerét. Jelöljük a mikroállapotok így kapott kvantumszámainak együttesét k-val. A kevert állapotban található rendszer időbeli változását az mutatja, hogy az egyes ϕ_k hullámfüggvényű $|k\rangle$ állapotok ρ_k betöltési valószínűségei változnak az idő függvényében. Sőt, az is előfordulhat, hogy az idő függvényében azoknak a fizikai mennyiségeknek a halmaza is változik, amelyeknek sajátállapotaiban a sűrűségoperátor diagonális. Általánosságban tehát azt kell feltennünk, hogy a rendszer sűrűségoperátora az időnek a függvénye: $\hat{\rho}(t)$.

Általában nem tudunk közvetlenül mozgásegyenletet felírni a sűrűségoperátorra. Fontos azonban a későbbi becsléseink szempontjából a zárt rendszer, pontosabban a tiszta állapotú test esete. Ekkor a

$$i\hbar\partial_t|k\rangle = \hat{H}(t)|k\rangle, \qquad i\hbar\partial_t\langle k| = -\langle k|\hat{H}(t) \tag{1.20}$$

Schrödinger-egyenletből leszármaztathatjuk a tiszta állapot $\hat{\rho}(t) = |k_0\rangle\langle k_0|$ sűrűségoperátorának a mozgásegyenletét:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\hat{\rho}(t) &= i\hbar\partial_t\Big(|k_0\rangle\langle k_0|\Big) \\ &= \hat{H}(t)|k_0\rangle\langle k_0| - |k_0\rangle\langle k_0|\hat{H}(t) \\ &= [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]. \end{aligned} \tag{1.21}$$

Ez az egyenlet a **Neumann-egyenlet,** amely zárt rendszer, ill. a környezetével csak külső terek révén kölcsönható rendszer esetén érvényes. A Neumann-egyenlet nem érvényes akkor, ha a test és a környezet közötti kölcsönhatás nem írható le kimerítően külső terekkel. A Neumann-egyenlet megoldása időtől független Hamilton-operátor esetén

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0)e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \tag{1.22}$$

alakba írható.

Fontos speciális eset, amikor a testet olyan módon állítjuk elő, hogy a sűrűségoperátora éppen a $\phi_{n,r}$ energiasajátállapotok által képezett bázisban diagonális. Ekkor $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$, azaz a sűrűségoperátor felcserélhető a $\hat{H}$ Hamilton-operátorral (és a vele felcserélhető r mennyiségek operátoraival is). A $\rho_{n,r}$ betöltési valószínűségek ilyenkor annak a valószínűségét adják meg, hogy a test felveszi a $\phi_{n,r}$ stacionárius állapotot. Ilyen esetben a sűrűségoperátor nem függ explicit módon az időtől.

1.3.6 Sűrűség-operátor a statisztikus fizikában

Az egzakt $\hat{\rho}$ sűrűségoperátornak a kvantummechanikai alapokon, a fenti módon történő értelmezéséhez abból kellett kiindulni, hogy létezik a testet jellemző fizikai mennyiségeknek egy teljes rendszere. Azokat a valószínűségeket kellett rendre megadni, amelyekkel a test megtalálható a fizikai mennyiségek teljes rendszerének közös sajátállapotaiban.

A statisztikus fizikában alapelvként elfogadjuk a sűrűségoperátor létezését, vagyis azt, hogy mindig léteznek olyan betöltési valószínűségek, amelyek megadják, hogy a test milyen valószínűséggel található egy alkalmasan választott teljes rendszeren belüli állapotok valamelyikében. Ez a betöltési valószínűségek létezésének elve, amely a kvantummechanikából következik. Az újszerű **a statisztikus fizikai becslés, ami abból áll, hogy alkalmas módon az egzakt $\hat{\rho}$ sűrűségoperátort helyettesítjük valamilyen közelítő $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűségoperátorral.**

1.4 Klasszikus mechanikai modell

Bár a makroszkopikus rendszereket alkotó részecskék a kvantummechanika törvényei szerint mozognak, sok esetben mégis mellőzhető a kvantummechanikai leírás. Helyette a vizsgált fizikai rendszer klasszikus mechanikai modelljéből indulhatunk ki. Ez akkor lehetséges, ha a rendszerben egy részecske átlagos kinetikus energiája lényegesen nagyobb, mint a részecske alapállapoti kvantumfluktuációinak energiája. Természetesen a klasszikus mechanikai modell használata esetén is különbséget kell tennünk azon eset között, amikor a fizikai rendszer zárt, vagy csak külső terek révén hat kölcsön vele a környezete, és azon eset között, amikor a környezettel való kölcsönhatás rendezetlen, azaz nem írható le csak külső terekkel való kölcsönhatásként.

1.4.1 Zárt, ill. külső térben mozgó klasszikus mechanikai rendszer

1. *Mikroállapot a klasszikus mechanikában*

   Ismételjük át először azt, amit a klasszikus mechanikában a Hamilton-i rendszerek mozgásáról tanultunk. A rendszer minden pillanatban $2s$ független változóval, a $(q_1, q_2, \ldots, q_s)$ általános koordinátákkal és a hozzájuk kanonikusan konjugált $(p_1, p_2, \ldots, p_s)$ impulzusokkal jellemezhető, ahol $p_a = \partial L/\partial \dot{q}_a$ és L a rendszer Lagrange-függvénye. Azon (q_a, p_a) párok s számát, amelyek szükségesek és elegendők a rendszer mikroállapotának megadásához, a rendszer szabadsági fokai számának nevezzük. N darab pontszerű, belső szabadsági fokokkal (spin, izospin, stb.) nem rendelkező részecskét tartalmazó rendszerben $s = 3N$, ha az általános koordináták és impulzusok között nem állnak fenn kényszerek által előírt további összefüggések. Azt a $2s$-dimenziós Descartes-koordinátarendszert, amelynek tengelyeire a $(q_1, q_2, \ldots, q_s,\ p_1, p_2, \ldots, p_s)$ változók értékeit mérjük fel, **fázistér**nek nevezzük. A rendszer mikroállapotát a

   $$(\underline{q}, \underline{p}) \quad \equiv \quad (q_1, q_2, \ldots, q_s, p_1, p_2, \ldots, p_s) \tag{1.23}$$

   pont, a **fázispont** ábrázolja a fázistérben.

   Dinamikai mennyiségeknek vagy más szóhasználattal **fizikai mennyiségeknek** azokat a $b(\underline{q}, \underline{p})$ mennyiségeket nevezzük, amelyeknek minden $(\underline{q}, \underline{p})$ mikroállapotban jól meghatározott értéke van. A dinamikai mennyiségeket megadó $b(\underline{q}, \underline{p})$ függvényeket analitikus függvényeknek tekintjük.

2. *Mozgásegyenletek*

   Tegyük fel, hogy ismerjük a rendszer mikroállapotát a kezdeti $t = 0$ időpillanatban. A rendszer időbeli fejlődését a $H(\underline{q}, \underline{p}; t)$ **Hamilton-függvény** vezérli a

   $$\dot{q}_a = \frac{\partial H}{\partial p_a}, \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q_a} \qquad (a = 1, 2, \ldots, s) \tag{1.24}$$

   mozgásegyenleteknek, a **Hamilton-egyenletek**nek megfelelően. A Hamilton-egyenletek $2s$ darab közönséges, elsőrendű, csatolt differenciálegyenletből álló rendszert alkotnak. Ezek az egyenletek általában nem lineárisak.

   A Hamilton-egyenletek egyértelműen meghatározzák a rendszer adott

   $$\Big(\underline{q}(0), \underline{p}(0)\Big) = (\underline{q}^{(0)},\ \underline{p}^{(0)}) \tag{1.25}$$

   kezdőállapothoz tartozó

   $$\Big(\underline{q}(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)}; t),\ \underline{p}(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)}; t)\Big) \tag{1.26}$$

   végállapotát tetszőleges t időpillanatban. A rendszer mozgását a $(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)})$ ponton áthaladó görbe, az ún. **fázistrajektória** ábrázolja a fázistérben.

3. *A fizikai mennyiségek változása*

Tetszőleges mikroszkopikus dinamikai mennyiség időfüggését legkézenfekvőbb módon az ezen mennyiséget megadó függvény értékének változásával írjuk le. Ez **a mikroszkopikus mennyiségek időfüggésének ún. aktív szemlélete:** A függvény értéke azért változik, mert a függvény változóinak, az általános koordinátáknak és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoknak az értéke változik az idő függvényében. Utóbbiak időfüggését pedig a Hamilton-egyenletek határozzák meg.

Tekintsük azt a fizikai mennyiséget, amelyet a $b^{(0)}(\underline{q},\underline{p})$ függvény határoz meg, és amelynek értéke a kezdeti $t=0$ időpillanatban $b^{(0)}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$. A fizikai mennyiség időfüggését $b^{(0)}(\underline{q}(t),\underline{p}(t))$ határozza meg az aktív szemlélet szerint. Az $\underline{q}(t)$ és $\underline{p}(t)$, mint a Hamilton-egyenletek megoldásai, függenek azonban a kezdeti feltételtől, azaz $\underline{q}^{(0)}$-tól és $\underline{p}(t)$-től, mint paraméterektől. Ezért értelmezhetünk egy olyan $b^{(t)}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ függvényt, amelynek független változói a t idő és az $(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ paraméterek:

$$b^{(t)}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)}) \;=\; b^{(0)}(\underline{q}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t),\underline{p}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t)). \tag{1.27}$$

Idő szerint deriváljuk az azonosság mindkét oldalát:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial b^{(t)}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})}{\partial t} &= \frac{db^{(0)}(q(q^{(0)},p^{(0)};t),p(q^{(0)},p^{(0)};t))}{dt} \\
&= \sum_{a=1}^{s}\left(\frac{\partial b^{(0)}}{\partial q_a}\dot{q}_a+\frac{\partial b^{(0)}}{\partial p_a}\dot{p}_a\right) \\
&= \sum_{a=1}^{s}\left(\frac{\partial b^{(0)}}{\partial q_a}\frac{\partial H}{\partial p_a}-\frac{\partial b^{(0)}}{\partial p_a}\frac{\partial H}{\partial q_a}\right)\Big|_{q(q^{(0)}p^{(0)};t),p(q^{(0)}p^{(0)};t)} \\
&= \{b^{(0)},H\}_P\,\Big|_{q(q^{(0)}p^{(0)};t),p(q^{(0)}p^{(0)};t)},
\end{aligned} \tag{1.28}$$

ahol

$$\{f,g\}_P=\sum_{a=1}^{s}\Big(\frac{\partial f}{\partial q_a}\frac{\partial g}{\partial p_a}-\frac{\partial f}{\partial p_a}\frac{\partial g}{\partial q_a}\Big) \tag{1.29}$$

az $f(\underline{q},\underline{p})$ és a $g(\underline{q},\underline{p})$ függvények Poisson-zárójeles kifejezése. Látjuk, hogy a $b^{(t)}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ függvény időfüggését csak úgy lehet megtalálni, ha előzőleg megoldjuk a Hamilton-egyenleteket.

A mikroszkopikus fizikai mennyiségek időfüggését más módon is leírhatjuk: a fizikai mennyiséget megadó függvénykapcsolat változásával. Ez **a mikroszkopikus fizikai mennyiségek időbeli változásának ún. passzív szemlélete.** Ilyenkor az időfejlődés leírására olyan $b(\underline{q},\underline{p};t)$ függvényt használunk, amelynek értéke a fázistrajektóriák mentén állandó:

$$b(\underline{q}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t),\underline{p}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)},t);t))=b^{(0)}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)}). \tag{1.30}$$

A koordináták és impulzusok és a dinamikai mennyiség közötti kapcsolat úgy változik időben, hogy maga a függvényérték állandó marad. Képezzük az utóbbi esetre vonatkozó (1.30) egyenlet mindkét oldalának időderiváltját:

$$\frac{\partial b}{\partial t}+\sum_{a=1}^{s}\left(\frac{\partial b}{\partial q_a}\dot{q}_a+\frac{\partial b}{\partial p_a}\dot{p}_a\right)=0, \tag{1.31}$$

ahonnan

$$\frac{\partial b(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial t} = -\sum_{a=1}^{s}\left(\frac{\partial b}{\partial q_a}\frac{\partial H}{\partial p_a}-\frac{\partial b}{\partial p_a}\frac{\partial H}{\partial q_a}\right)=-\{b,H\}_P. \tag{1.32}$$

A passzív szemlélet előnye az aktív szemlélettel szemben, hogy a fizikai mennyiség időfüggését meghatározó $b(\underline{q},\underline{p};t)$ függvény megtalálható anélkül, hogy explicit módon meg kellene oldani a Hamilton-egyenleteket.

4. *Kanonikus transzformációk*

Az időfejlődést leíró egyenletek az ún. **kanonikus transzformációk** speciális esetét jelentik. A kanonikus transzformációk a fázistérnek önmagára történő olyan $(\underline{q},\underline{p})\mapsto\left(\underline{q}'(\underline{q},\underline{p};t),\underline{p}'(\underline{q},\underline{p};t)\right)$ leképezései, amelyek során a Hamilton-egyenletek alakja változatlan marad, azaz a leképezés során

$$H(\underline{q},\underline{p})\mapsto H'(\underline{q}',\underline{p}') \tag{1.33}$$

és a transzformált $H'(\underline{q}',\underline{p}')$ Hamilton-függvénnyel a transzformált változók

$$\dot{q}'_a=\frac{\partial H'}{\partial p'_a},\qquad \dot{p}'_a=-\frac{\partial H'}{\partial q'_a} \tag{1.34}$$

mozgásegyenletei ugyanolyan alakúak, mint az eredeti változóknak az eredeti Hamilton-függvénnyel felírt

$$\dot{q}_a=\frac{\partial H}{\partial p_a},\qquad \dot{p}_a=-\frac{\partial H}{\partial q_a} \tag{1.35}$$

mozgásegyenletei. A Hamilton-egyenletek alakja tehát a kanonikus transzformációkkal szemben definíció szerint invariáns. Ez azt jelenti, hogy a Hamilton-i leírás az általános koordináták és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusok megválasztásától kanonikus transzformációk erejéig független.

Meg lehet mutatni, hogy a Hamilton-egyenleteknek az adott $(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ kezdőfeltételhez tartozó $\left(\underline{q}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t),\underline{p}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t)\right)$ megoldása szintén kanonikus transzformáció, amely a t pillanatban az

$$(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})\mapsto\left(\underline{q}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t),\underline{p}(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t)\right) \tag{1.36}$$

leképezést valósítja meg.

5. *Állapotsűrűség*

A fázistér minden pontja megfelel egy mikroállapotnak. Ebből az következik, hogy a fázistér egy tetszőleges, véges tartományában található mikroállapotok száma arányos ezen tartomány térfogatával. A fázistérben a tetszőleges $(\underline{q}, \underline{p})$ pont körül, dq_a és dp_a $(a = 1, 2, \ldots, s)$ infinitezimális növekményekkel kijelölt hiperkocka térfogatát **fázistérfogatelemnek** nevezzük:

$$d\omega = \prod_{a=1}^{s} dq_a dp_a. \tag{1.37}$$

Be lehet bizonyítani **Liouville tételét:** a fázistérfogatelem kanonikus transzformációkkal szemben invariáns, azaz – kanonikus transzformációk erejéig – független az általános koordináták és impulzusok megválasztásától.

A fázistérfogatelemben található mikroállapotok száma és a fázistérfogatelem térfogata közötti arányossági tényezőt kvantummechanikai megfontolások útján határozzuk meg. A kvantummechanikának vannak ugyanis olyan következményei, amelyekkel akkor is számolnunk kell, ha egyébként klasszikus mechanikai modellt használunk a test mikroszkopikus jellemzésére. **A határozatlansági elv és a részecskeazonosság következményeit figyelembe kell vennünk.** Ez akkor derül ki, ha – itt nem részletezett módon – a klasszikus mechanikai modellt a megfelelő kvantummechanikai modell kváziklasszikus határesetének tekintjünk.

(a) **A határozatlansági elv következtében** semelyik q_a általános koordináta nem mérhető egyidejűleg a hozzá kanonikusan konjugált p_a impulzussal tetszőleges pontossággal, hanem csak olyan pontossággal, hogy szórásaik szorzata alulról korlátos, s ez az alsó korlát $\hbar$ nagyságrendjébe esik. Ebből az következik, hogy a fázistér közeli pontjai nem tekinthetők különböző fizikai állapotoknak. Pontosabban h^s, ahol h a Planck-állandó és s a test szabadsági fokainak a száma, az az **elemi fáziscella,** amelyen belüli pontokat fizikailag azonos mikroállapothoz tartozónak kell tekintenünk. Ezért a $d\omega$ infinitezimális fázistérfogatelemben található, fizikailag különböző mikroállapotok száma

$$\frac{d\omega}{h^s}. \tag{1.38}$$

(b) **A részecskeazonosság** a kvantummechanikában azt jelenti, hogy az azonos részecskék tökéletesen azonosak, azaz elvileg sincsen mód arra, hogy valamilyen méréssel különbséget tegyünk köztük. Ezért, ha N darab azonos részecske van egy rendszerben, akkor nem kaphatunk a kvantummechanika szerint egy másik mikroállapotot úgy, hogy a részecskéket permutáljuk. A részecskék permutálásával kapott $N!$ számú részecskekonfiguráció mind ugyanaz a mikroállapot. Ugyanakkor a klasszikus mechanikai modellben ez $N!$ darab különböző állapot lenne, mert a klasszikus mechanikai részecskéket lehet sorszámozni. (Gondoljunk azonos kis golyókra, amelyekre sorszámokat festünk. A kvantummechanikában az elektronokat nem tudjuk semmilyen kísérlettel ,,megszámozni”.) Azért, hogy ne számoljuk többszörösen a kvantummechanika szerint azonos mikroállapotokat, N darab azonos részecskéből álló rendszer esetén a $d\omega$ fázistérfogatelemben található mikroállapotok számát úgy kapjuk, hogy még $N!$-sal is osztjuk a fázistérfogatelem térfogatát:

$$\frac{d\omega}{h^s N!}. \tag{1.39}$$

Ha különböző típusú részecskékből van rendre N_1, N_2, stb. darab a rendszerben, akkor az azonos típusú részecskék egymás közti permutációi nem jelentenek új mikroállapotokat, úgyhogy a mikroállapotok száma a $d\omega$ fázistérfogatelemben

$$\frac{d\omega}{h^s N_1! N_2! \cdots}. \tag{1.40}$$

A klasszikus mechanikai modell alapján tehát azt mondhatjuk, hogy N darab azonos részecskéből álló rendszer esetén **a fázistérben az állapotsűrűség állandó:**

$$g(\underline{q}, \underline{p}) = \frac{1}{h^s N!} \tag{1.41}$$

Most is leszámolhatjuk azokat a mikroállapotokat amelyeknek $H(\underline{q}, \underline{p})$ energiája nem nagyobb, mint egy előre megadott E érték:

$$\Sigma(E) = \int \frac{d\omega}{h^s N!} \Theta(E - H(\underline{q}, \underline{p})). \tag{1.42}$$

Ennek deriváltjaként értelmezhetjük **a fizikai rendszer mikroállapotainak energia szerinti $g(E)$ sűrűségét:**

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \int \frac{d\omega}{h^s N!} \delta(E - H(\underline{q}, \underline{p})). \tag{1.43}$$

Ennek jelentése, hogy $g(E)dE$ adja meg a fizikai rendszer azon mikroállapotainak a számát, amelyek energiája az $[E, E + dE]$ energiaintervallumba esik.

1.4.2 Nyílt fizikai rendszer

Ha az A fizikai rendszer nyílt, azaz a B környezetével rendezetlen kölcsönhatás révén is kölcsönhat, akkor az A fizikai rendszernek csak abban az értelemben létezik a H_A Hamilton-függvénye, ha elhanyagoljuk a környezettel való rendezetlen kölcsönhatását. Ekkor természetesen beszélhetünk a fizikai rendszer fázisteréről, mikroállapotairól és abban a mikroállapotok sűrűségéről, ahogyan ezt eddig is tettük.

Többnyire, ha elég nagyra választjuk a B környezetet, akkor az A rendszer viselkedése szempontjából közömbös, hogy a B környezet kölcsönhat-e még további (A-tól különböző) fizikai rendszerekkel. Ekkor az egyesített $U = A \cup B$ rendszert jó közelítéssel már zártnak tekinthetjük. Ilyenkor az egyesített rendszer Hamilton-függvénye:

$$H_U(\underline{q}, \underline{p}, \underline{Q}, \underline{P}; \xi_k) = H_A(\underline{q}, \underline{p}; \xi_k) + H_B(\underline{Q}, \underline{P}) + H_{A,B}(\underline{q}, \underline{p}, \underline{Q}, \underline{P}), \tag{1.44}$$

ahol $(\underline{q}, \underline{p})$, ill. $(\underline{Q}, \underline{P})$ rendre az A rendszer, ill. a B környezet mikroállapotát meghatározó fázistérbeli koordináták, $H_A(\underline{q}, \underline{p})$, ill. $H_B(\underline{Q}, \underline{P})$ rendre az A rendszer, ill. a B környezet Hamilton-függvénye, $\xi_k(t)$ a külső tereket leíró paraméterek, mint az idő függvényei, és $H_{A,B}(\underline{q}, \underline{p}, \underline{Q}, \underline{P})$ az A rendszer és a B környezet közötti rendezetlen kölcsönhatás energiája. A rendezetlen kölcsönhatást leíró tag egyaránt függ az A rendszer és a környezet általános koordinátáitól és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoktól. Ha tehát nem tekintünk el a rendezetlen kölcsönhatástól, akkor valóban nem lehet a teljes H_U Hamilton-függvényből egy olyan tagot egyértelműen „leválasztani", amelyre azt mondhatnánk, hogy ez az A rendszer Hamilton-függvénye.

1.4.3 Betöltési valószínűség

A klasszikus mechanikai modellben is bevezetjük **a mikroállapotok betöltési valószínűségét**. Itt a kvantummechanika egy további következményét vesszük figyelembe, a betöltési valószínűségek létezésének elvét. Hogyan lehet ezt indokolni?

1. Zárt (vagy a környezettel csak külső terek révén kölcsönható) rendszer esetén mondhatnánk, hogy ennek nincsen értelme, mert a $t = 0$ időpillanatban adott $(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)})$ kezdeti állapothoz $t \neq 0$ időpillanatban egyértelműen tartozik a Hamilton-egyenletek megoldásaként kapott $\left(\underline{q}(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)}; t), \underline{p}(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)}; t)\right)$ állapot. Ez az állapot 1 valószínűséggel valósul meg, az össze többi pedig nulla valószínűséggel. A fizikai rendszer zártságát biztosító makroszkopikus feltételek azonban nem határozzák meg egyértelműen a kezdeti állapotot, mint erről a kvantummechanika leírás kapcsán beszéltünk. Ezért, ha egy zárt rendszerről csak annyit tudunk, hogy megvalósítása során a makroszkopikus feltételek az energiáját, a részecskék számát, a térfogatát, a töltését, stb. határozzák meg, akkor az a rendszer még különböző valószínűségekkel különböző mikroállapotokban lehet. A mikroállapotoknak ezt a valószínűségi meghatározottságát a klasszikus mechanikai modellel dolgozó statisztikus fizikai megfontolásokba is beépítjük.

2. Nyílt, a környezetével rendezetlen kölcsönhatásban is álló rendszer esetén a betöltési valószínűség bevezetésének szükségessége még nyilvánvalóbb. Ekkor még ha fel is tennénk, hogy a kezdeti $t = 0$ időpillanatban sikerült az A rendszert úgy előállítani, hogy ismert a pontos $(\underline{q}^{(0)}, \underline{p}^{(0)})$ mikroállapota, a B környezettel való rendezetlen kölcsönhatás miatt nem mondható meg 1 valószínűséggel, azaz bizonyosan, hogy t idő múlva milyen állapotba kerül a rendszer. Azt tételezzük csak fel, – összhangban a kvantummechanikai leírással, hogy legalább valószínűségi kijelentés tehető arra nézve, hogy mi lesz az A rendszer állapota a t időpillanatban.

A klasszikus mechanikai modell keretében a betöltési valószínűséget a fázistéren értelmezett $\rho(\underline{q}, \underline{p})$ $2s$-változós függvény adja meg, amelyről fel kell tegyük, hogy

1. nem negatív, azaz
$$\rho(\underline{q}, \underline{p}) \geq 0, \tag{1.45}$$

2. és hogy a fázistérre vett integrálja 1, azaz
$$\int \frac{d\omega}{h^s N!} \rho(\underline{q}, \underline{p}) = 1. \tag{1.46}$$

Ezek a tulajdonságok biztosítják, hogy $\rho(\underline{q},\underline{p})$ matematikai értelemben valószínűségi sűrűség, azaz hogy

$$\frac{d\omega}{h^s N!}\rho(\underline{q},\underline{p}) \tag{1.47}$$

annak a valószínűsége, hogy a $d\omega$ fázistérfogatelemben megtaláljuk a rendszert.

Ezek után **tetszőleges** $F'(\underline{q},\underline{p})$ **fizikai mennyiség makroszkopikusan mérhető értékét várható értékként értelmezzük:**

$$\bar{F}' = \int \frac{d\omega}{h^s N!}\rho(\underline{q},\underline{p})F'(\underline{q},\underline{p}). \tag{1.48}$$

Azt mondjuk, hogy miután a test makroszkopikus előállítása (makroszkopikus jellemzése, makroszkopikus környezetben történő megvalósítása) csak a $\rho(\underline{q},\underline{p})$ betöltési valószínűséget határozza meg, ezért a testre vonatkozó minden mikroszkopikus fizikai mennyiséget valószínűségi változóként kell értelmezni, amelynek várható értéke mérhető makroszkopikusan.

1.4.4 Liouville-egyenlet

A $\rho(\underline{q},\underline{p};t)$ valószínűségi sűrűség függvény időbeli változására általában nem tudunk mozgásegyenletet felírni, ha a test, amelyet $\rho(\underline{q},\underline{p};t)$ jellemez, és környezete között rendezetlen kölcsönhatás is van. Ha azonban a test zárt rendszer vagy csak külső tereknek van alávetve, akkor létezik a test Hamilton-függvénye és a testet jellemző általános koordináták és impulzusok a Hamilton-egyenletek által meghatározott módon változnak. Ez lehetővé teszi, hogy értelmezzük a betöltési valószínűség időfüggését:

$$\rho(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)};t=0)d\omega^{(0)} \equiv \rho\Big(\underline{q}(t;\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)}),\underline{p}(t;\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)});t)d\omega^{(t)}, \tag{1.49}$$

ahol $(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ a kezdeti feltételek, $d\omega^{(0)}$ a $(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ fázispont körüli infinitezimális fázistérfogatelem, $d\omega^{(t)}$ pedig ennek a képe a t pillanatban. Utóbbi úgy áll elő, hogy a $(\underline{q}^{(0)},\underline{p}^{(0)})$ fázispont körüli $d\omega^{(0)}$ fázistérfogatelem egyes pontjainak megfelelő fizikai rendszereket a Hamilton-egyenleteknek megfelelően fejlesztjük időben, és ezen rendszereknek a t pillanatban felvett mikroállapotait ábrázolják a $d\omega^{(t)}$ fázistérfogatelem pontjai. Liouville tétele értelmében $d\omega^{(0)} = d\omega^{(t)}$, mert a Hamilton-egyenletek vezérelte időbeli fejlődés is kanonikus transzformáció. A mikroállapotok betöltésének valószínűségi sűrűségére kirótt összefüggésünk tehát azt írja elő, hogy az időbeli fejlődés során a mikroállapotok száma nem változik meg, a $d\omega^{(0)}$ fázistérfogatelemben található valamennyi mikroállapot elfejlődik a $d\omega^{(t)}$ fázistérfogatelem valamelyik pontjába, és csak ezek a mikroállapotok fejlődnek a $d\omega^{(t)}$ fázistérfogatelemben található mikroállapotokba.

A mikroállapotok betöltési valószínűségének sűrűségére az alábbi mozgásegyenletet kapjuk:

$$0 \;=\; \sum_{a=1}^{s}\Big(\frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial q_a}\dot{q}_a + \frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial p_a}\dot{p}_a\Big) + \frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial t}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{a=1}^{s}\Big(\frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial q_a}\frac{\partial H(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial p_a} - \frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial p_a}\frac{\partial H(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial q_a}\Big) + \frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial t} \\
&= \{\rho(\underline{q},\underline{p};t), H(\underline{q},\underline{p};t)\}_{\mathrm{P}} + \frac{\partial\rho(\underline{q},\underline{p};t)}{\partial t}, \qquad (1.50)
\end{aligned}
$$

azaz

$$
\frac{\partial\rho(q,p;t)}{\partial t} = -\{\rho(q,p;t), H(q,p;t)\}_{\mathrm{P}}. \qquad (1.51)
$$

Ez az ún. **Liouville-egyenlet.** A Liouville-egyenlet tehát zárt rendszer, vagy külső térbe helyezett rendszer esetén alkalmazható arra, hogy meghatározzuk, hogyan változik az idő függvényében a mikroállapotok betöltési valószínűségének sűrűsége a fázistérben. Ehhez kezdőfeltételként meg kell adni a betöltési valószínűség sűrűségének $\rho(\underline{q},\underline{p};t_0)$ alakját a kezdeti t_0 időpillanatban.

Vegyük észre, hogy a Liouville-egyenlet a von Neumann-egyenletnek a klasszikus fizikai megfelelője.

1.5 Statisztikus sokaság

Nézzük a következő fontos kérdést! Mit is kell azon érteni, hogy egy fizikai rendszer adott makroszkopikus környezetben a $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátorral leírt módon valósul meg? Itt állhat az egzakt vagy egy becsült sűrűség-operátor. Mindig létezik olyan $\{|k\rangle\}$ bázis a Hilbert-térben, amelyben a sűrűség-operátor mátrixa diagonális. (A sűrűség-operátor hermitikus, ezért diagonalizálható a mátrixa. A Hilbert-tér, amely felett a sűrűség-operátor hat, a fizikai rendszer olyan mikroállapotainak Hilbert-tere, amelyek akkor jól definiáltak, ha eltekintünk a test és környezete közötti rendezetlen kölcsönhatástól. A rendezetlen kölcsönhatást éppen azzal vesszük figyelembe, hogy a test nem bizonyossággal a $|k\rangle$ állapotok valamelyikében van, hanem ezek bármelyikét csak meghatározott valószínűséggel veszi fel.) Ha a sűrűség-operátor mátrixát diagonalizáltuk, akkor a diagonálisban álló $\rho_k = \langle k|\hat{\mathcal{R}}|k\rangle \equiv \mathcal{R}_{k,k}$ mátrixelemek rendre annak a valószínűségei, hogy a fizikai rendszer a $|k\rangle$ mikroállapotokat felveszi. Ennek a valószínűségi kijelentésnek a következőképpen lehet pontosabb fizikai jelentést adni.

1. Gondolatban hozzuk létre ugyanazt a fizikai rendszert nagyon sokszor (mondjuk $M \gg 1$ példányban) és mindig azonos makroszkopikus külső körülmények között. A fizikai rendszer így kapott példányait szokás **kópiáknak**, azaz másolatoknak nevezni.
2. A fizikai rendszer egyes példányainak mikroállapotát ezen másolatok halmazában válasszuk az $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűségoperátor által meghatározott $n_k = M\rho_k$ gyakorisággal a $|k\rangle$ állapotnak.

A fizikai rendszer másolatainak így kapott halmazát az adott sűrűség-operátorhoz tartozó **statisztisztikus sokaságnak** nevezzük. Adott makroszkopikus körülmények között megvalósuló fizikai rendszerhez adott sűrűség-operátor és így adott statisztikus sokaság tartozik. A statisztikus sokaság elemei, az azonos makroszkopikus körülmények között megvalósított fizikai rendszer másolatai. A statisztikus sokaságról beszélve mindig feltételezzük, hogy a kópiák száma tart a végtelenhez,

$M \to \infty$. A sokaságon belül az egyes másolatok csak a mikroállapotukban különböznek. Az értelmezésből következően annak a valószínűsége, hogy a statisztikus sokaságban a fizikai rendszer kópiáját valamely $|k\rangle$ mikroállapotban találjuk, éppen ρ_k.

A statisztikus sokaság segítségével könnyen értelmet adhatunk annak, hogy a várható értékek mit is jelentenek. Tegyük fel, hogy mérjük a fizikai rendszeren az F' fizikai mennyiség értékét. Mivel a fizikai rendszert ρ_k valószínűséggel a $|k\rangle$ állapotban találjuk, ezért a mérés eredménye más és más lehet, ρ_k valószínűséggel kapjuk az $F'_k = \langle k|\hat{F}'|k\rangle$ eredményt. Ha a mérést nagyon sokszor megismételjük a test nagyszámú kópiáján, akkor a sok mérési eredmény súlyozott átlaga határozza meg az

$$\bar{F}' = \sum_k \rho_k F'_k = \sum_k \rho_k \langle k|\hat{F}'|k\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{F}') \tag{1.52}$$

várható értéket, amit **sokaságátlagnak** is szoktunk nevezni. Az egyedi mérések tényleges eredményei azonban általában szórnak ezen átlag körül, amelyet **a négyzetes szórás** jellemez:

$$\Delta^2 F' = \sum_k \rho_k \Big\langle k \Big| (\hat{F}' - \bar{F}')^2 \Big| k \Big\rangle = \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(\hat{F}' - \bar{F}')^2\Big), \tag{1.53}$$

amit a

$$\Delta^2 F' = \sum_k \rho_k \langle k|(\hat{F}')^2|k\rangle - (\bar{F}')^2 = \overline{(\hat{F}')^2} - (\bar{F}')^2 = \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(\hat{F}')^2\Big) - \Big(\mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{F}')\Big)^2 \tag{1.54}$$

alakba is átírhatunk. **A sokaságátlag azért játszik fontos szerepet, mert sok – a gyakorlat számára fontos – esetben a szórásnégyzet annyira kicsi, hogy a makroszkopikus fizikai rendszeren elvégzett egyedi mérés eredménye gyakorlatilag a sokaságátlaggal azonosítható.** Erről később még részletesen lesz szó.

Később látni fogjuk, hogy a makroszkopikus, egyensúlyi rendszerek esetében a mikroszkopikusan értelmezett fizikai mennyiségek jó közelítéssel normális eloszlású valószínűségi változók. Ez az oka, hogy jellemzésükben elegendő az eloszlásuk várható értékét és szórását vizsgálni. Ha olyan jelenséggel kerülünk szembe, amikor a valószínűségi változó eloszlásának „hoszú farka van", akkor az eloszlás magasabb momentumai is fontosak lesznek. Ilyen esetekkel lehet pl. találkozni részecskék nagyenergiás ütközéseiben keletkezett új részecskék záporaiban.

1.6 A várható értékek időfüggése

A fizikai rendszerekben dinamikai folyamatok mennek végbe, amelyeknek során változik a fizikai mennyiségek értéke.

1.6.1 Tiszta állapot esete

Mit is mond a kvantummechanika a Hamilton-operátorral leírt, tiszta állapotú rendszer esetében erről a változásról? A $|\psi(t)\rangle$ állapot a Schrödinger-egyenlet szerint függ az időtől:

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle, \tag{1.55}$$

és egy $\hat{f}(t)$ (általánosságban az időtől explicit módon is függő) fizikai mennyiség értéke ebben az állapotban

$$i\hbar\frac{d\langle\psi(t)|\hat{f}(t)|\psi(t)\rangle}{dt} = \langle\psi(t)|[\hat{f}(t),\hat{H}(t)]|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|i\hbar\partial_f\hat{f}(t)|\psi(t)\rangle \tag{1.56}$$

módon függ az időtől. Itt az első tag az állapot változásának következtében lép fel, a második pedig az $\hat{f}(t)$ fizikai mennyiség explicit időfüggés miatt. Ezt **az időbeli változás Schrödinger-kép szerinti leírásának** nevezzük.

Ugyanezt másképpen is elmondhatjuk, ha a kvantummechanikai

$$\langle\psi(t)|\hat{f}(t)|\psi(t)\rangle \tag{1.57}$$

várható értéket azonos módon átalakítjuk a Schrödinger-egyenlet megoldásának felhasználásával. A Schrödinger-egyenlet megoldása mindig

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\psi_0\rangle \tag{1.58}$$

alakú, ahol $|\psi_0\rangle$ a test állapota a t_0 kezdeti időpillanatban, $\hat{U}(t,t_0)$ pedig a Hamilton-operátor segítségével értelmezett unitér operátor, az ún. **evoluciós operátor.** Zárt rendszer esetén a $\hat{H}$ Hamilton-operátor nem függ az időtől, és ezért az evoluciós operátor egyszerű alakú:

$$\hat{U}(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}. \tag{1.59}$$

Ha a Hamilton-operátor függ az időtől, akkor az evoluciós operátort akkor is ki lehet fejezni a Hamilton-operátor segítségével, de ez meghaladja a jelen jegyzet kereteit. Az evoluciós operátor segítségével a várható értékeket azonosan átírhatjuk

$$\langle\psi(t)|\hat{f}(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi_0|\hat{U}^\dagger(t,t_0)\hat{f}(t)\hat{U}(t,t_0)|\psi_0\rangle \equiv \langle\psi_0|\hat{f}_{\mathrm{H}}(t)|\psi_0\rangle \tag{1.60}$$

alakba, ahol időtől független állapotok között kell képezni az ún.

$$\hat{f}_{\mathrm{H}}(t) \equiv \hat{U}^\dagger(t,t_0)\hat{f}(t)\hat{U}(t,t_0) \tag{1.61}$$

Heisenberg-képbeli operátor várható értékét. Ekkor a fizikai mennyiség idő szerinti első deriváltja

$$\frac{d\langle\phi_0|\hat{f}_{\mathrm{H}}(t)|\phi_0\rangle}{dt} = \langle\phi_0|\dot{\hat{f}}_{\mathrm{H}}(t)|\phi_0\rangle \tag{1.62}$$

alakot ölt, ahol bevezettük a

$$\dot{\hat{f}}_{\mathrm{H}}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{f}_{\mathrm{H}}] + \Big(\partial_t\hat{f}(t)\Big)_{\mathrm{H}} \tag{1.63}$$

operátort, amit az $\hat{f}_{\mathrm{H}}(t)$ Heisenberg-operátor idő szerinti első deriváltjának nevezhetünk. Ekkor mindkét tag a fizikai mennyiség operátorának időfüggéséből származik. Ez **a fizikai mennyiség időfüggésének Heisenberg-képben történő leírása.**

1.6.2 Kevert állapot esete

Mit mondhatunk egy nyílt rendszeren értelmezett fizikai mennyiség várható értékének változásáról? Erről úgy alkothatunk képet, hogy megvizsgáljuk pl. egy $\hat{H}_U$ Hamilton-operátorral adott zárt rendszer valamely A részrendszerét, amelynek Hamilton-operátora $\hat{H}_A$, ha nem vesszük figyelembe az A rész és az azt az egész rendszerré kiegészítő B környezet közötti kölcsönhatást. Ugyanilyen értelemben legyen $\hat{H}_B$ a B környezet Hamilton-operátora és $\hat{H}_{A,B}$ a vizsgált A fizikai rendszer és a B környezet közötti kölcsönhatás Hamilton-operátora. Ekkor $\hat{H}_U = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{A,B}$. Az A és B részek egyesítéséből álló U fizikai rendszer $\hat{\rho}_U$ sűrűség-operátorából a B környezet mikroállapotai szerinti spúrképzéssel kapjuk az általunk vizsgálni kívánt A részrendszer sűrűségoperátorát:

$$\hat{\rho}_A = \mathrm{Tr}_B \hat{\rho}_U = \sum_{k_B} \langle k_B | \hat{\rho} | k_B \rangle \tag{1.64}$$

ahol $\{|k_B\rangle\}$ a $\hat{H}_B$ Hamilton-operátorú környezet Hilbert-terében tetszőlegesen választott ortonormált bázis. A teljes U fizikai rendszer sűrűség-operátora (a Schrödinger-képben) eleget tesz a von Neumann-egyenletnek:

$$i\hbar \partial_t \hat{\rho}_U = [\hat{H}_U, \hat{\rho}_U]. \tag{1.65}$$

Ebből az egyenletből a B környezet mikroállapotaira vonatkozó spúrképzéssel kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \hat{\rho}_A &= \mathrm{Tr}_B [\hat{H}_U, \hat{\rho}_U] = \mathrm{Tr}_B [\hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{A,B}, \hat{\rho}_U] \\ &= [\hat{H}_A, \hat{\rho}_A] + \mathrm{Tr}_B [\hat{H}_B, \hat{\rho}_U] + \mathrm{Tr}_B [\hat{H}_{A,B}, \hat{\rho}_U] \\ &= [\hat{H}_A, \hat{\rho}_A] + \mathrm{Tr}_B [\hat{H}_{A,B}, \hat{\rho}_U]. \end{aligned} \tag{1.66}$$

A második sor második tagja zérus, mert a spúr alatt az operátorok sorrendje ezesetben megcserélhető. Látjuk, hogy nyílt rendszer sűrűség-operátorára nem sikerült zárt alakban mozgásegyenletet felírnunk.

Tetszőleges, az A részrendszeren értelmezett $\hat{f}_A$ (Schrödinger-képbeli operátorral leírt) fizikai mennyiség várható értéke:

$$\bar{f}_A = \mathrm{Tr}_A (\hat{\rho}_A \hat{f}_A). \tag{1.67}$$

Ennek idő szerinti első deriváltja:

$$\frac{d\bar{f}_A}{dt} = \frac{d}{dt} \mathrm{Tr}_A (\hat{\rho}_A \hat{f}_A). \tag{1.68}$$

Ha a spúrt időtől független $|k_A\rangle$ bázisállapotok ortonormált teljes rendszere szerint képezzük, akkor

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{f}_A}{dt} &= \mathrm{Tr}_A (\partial_t \hat{\rho}_A\ \hat{f}_A) + \mathrm{Tr}_A (\hat{\rho}_A \partial_t \hat{f}_A) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \mathrm{Tr}_A \Big([\hat{H}_A, \hat{\rho}_A] \hat{f}_A \Big) - \frac{i}{\hbar} \mathrm{Tr}_A \mathrm{Tr}_B \Big([\hat{H}_{A,B}, \hat{\rho}_U] \hat{f}_A \Big) + \mathrm{Tr}_A (\hat{\rho}_A \partial_t \hat{f}_A). \end{aligned} \tag{1.69}$$

A Schrödinger-képben tehát a várható érték időbeli változását annak tulajdonítjuk, hogy a sűrűség-operátor függ az időtől. Ez annak felel meg (időtől független bázisállapotokat használtunk!), hogy az idő függvényében változnak az egyes $|k_A\rangle$ bázisállapotok betöltési valószínűségei.

A várható érték idő szerinti első deriváltjának kifejezését azonban azonosan átalakíthatjuk a következő módon. Válasszuk le a $\hat{\rho}_A$ sűrűség-operátorról a $\hat{H}_A$ Hamilton-operátor által meghatározott, $\hat{U}_A(t,t_0)$ evoluciós operátorral leírt időfüggést:

$$\hat{\rho}_A(t) = \hat{U}_A(t,t_0)\hat{\rho}_A(t_0)\hat{U}_A^\dagger(t,t_0). \tag{1.70}$$

Ekkor

$$\begin{aligned}
\frac{d\bar{f}_A}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A([\hat{H}_A,\hat{\rho}_A]\hat{f}_A) - \frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\mathrm{Tr}_B([\hat{H}_{A,B},\hat{\rho}_U]\hat{f}_A) + \mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A\partial_t\hat{f}_A) \\
&= -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A[\hat{f}_A,\hat{H}_A]) + \mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A\partial_t\hat{f}_A) - \frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\mathrm{Tr}_B(\hat{\rho}_U[\hat{f}_A,\hat{H}_{A,B}]) \\
&= -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\Big(\hat{\rho}_A(t_0)\hat{U}_A^\dagger(t,t_0)[\hat{f}_A,\hat{H}_A]\hat{U}_A(t,t_0)\Big) \\
&\quad +\mathrm{Tr}_A\Big(\hat{\rho}_A(t_0)\hat{U}_A^\dagger(t,t_0)\ \partial_t\hat{f}_A\ \hat{U}_A(t,t_0)\Big) \\
&\quad -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\mathrm{Tr}_B(\hat{\rho}_U[\hat{f}_A,\hat{H}_{A,B}]) \\
&= -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\Big(\hat{\rho}_A(t_0)[\hat{f}_{A\ \mathrm{H}},\hat{H}_{A\ \mathrm{H}}]\Big) + \mathrm{Tr}_A\Big(\hat{\rho}_A(t_0)(\partial_t\hat{f}_A)_{\mathrm{H}}\Big) \\
&\quad -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\mathrm{Tr}_B(\hat{\rho}_U[\hat{f}_A,\hat{H}_{A,B}]).
\end{aligned} \tag{1.71}$$

Ha a vizsgált A fizikai rendszer és B környezete között nincsen rendezetlen kölcsönhatás, akkor a jobb oldal harmadik tagja zérus és ekkor a jobb oldal úgy is olvasható, mint egy időtől függő operátor időtől független sűrűség-operátorral képzett spúrja, ahol az időtől függő $\hat{f}_{A\ \mathrm{H}} = \hat{U}_A^\dagger(t,t_0)\hat{f}_A\hat{U}_A(t,t_0)$ Heisenberg-képbeli operátor idő szerinti első deriváltja

$$(\dot{\hat{f}}_A)_{\mathrm{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_{A\ \mathrm{H}},\hat{f}_{A\ \mathrm{H}}] + (\partial_t\hat{f}_A)_{\mathrm{H}} \tag{1.72}$$

lép fel. Ha tehát nincsen rendezetlen kölcsönhatás a vizsgált fizikai rendszer és környezete között, akkor a várható értéket egyaránt tekinthetjük

1. Schrödinger-képbeli operátor időtől függő statisztikus sokaság szerinti átlagának, ill.
2. Heisenberg-képbeli operátor időtől független sokaság szerinti átlagának.

Az is kiderül azonban, hogy ha van rendezetlen kölcsönhatás a vizsgált fizikai rendszer és a környezete között, akkor a második értelmezés nem működik. Így **általánosságban a dinamikai folyamatokat időtől függő statisztikus sokasággal, azaz időtől függő sűrűség-operátorral írhatjuk le.**

Az ebben a fejezetben tárgyalt evolúciós egyenletek szigorúan következnek a kvantummechanikából, és olyan sűrűség-operátorra vonatkoznak, amely a kvantummechanika szerinti egzakt időbeli fejlődéssel rendelkezik. Ilyen tulajdonságú az egzakt sűrűség-operátor, ill. az olyan sűrűség-operátor, amelyet a kezdeti időpillanatban becsült sűrűség-operátornak a kvantummechanika szerinti (unitér) fejlesztésével kapunk. Ha az egymást követő időpillanatokban mindig újra közelítjük, azaz becsüljük a sűrűség-operátort, akkor ez természetesen azt jelenti, hogy nem azt nézzük, hogyan fejlődne az a kvantummechanika egyenletei szerint, és ekkor a fenti evolúciós egyenletek nem állnak többé fenn.

1.7 Az előítéletmentes becslés elve

A kvantummechanikai alapokon bevezetett egzakt sűrűség-operátort általában nem tudjuk meghatározni. Néhány makroszkopikus mennyiség megadása a testre és (vagy) annak a környezetére vonatkozóan nem teszi lehetővé, hogy pontosan megmondjuk, mekkorák is az egyes $|k\rangle$ mikroállapotok (egy-dimenziós altereket feszítenek ki) betöltési valószínűségei. Ehelyett **a statisztikus fizika annak megbecsülését teszi lehetővé, hogy milyen $\mathcal{R}_\alpha$ valószínűséggel tölt be a test bizonyos $\mathcal{H}_\alpha$ alterekbe eső mikroállapotokat, miközben egy-egy ilyen altérhez tartozó valamennyi mikroállapot betöltését egyenlően valószínűnek tekinti.** A becsléshez azt feltételezzük, hogy a vizsgált fizikai rendszert jellemző néhány makroszkopikus mennyiség értéke meghatározott. Ez kétféleképpen lehetséges:

1. A szóbanforgó fizikai mennyiségek mikroszkopikus megfelelői $\hat{r}_1$, ..., $\hat{r}_n$, és ezeknek az R_1, ..., R_n várható értékei adottak. Ez azt feltételezi, hogy a vizsgált fizikai rendszer és a környezete között olyan kölcsönhatás van, amelyek a szóbanforgó várható értékeket az adott értékekre „beállítja". Mint látni fogjuk, a statisztikus becsléshez csak arra lesz szükségünk, hogy ennek a kölcsönhatásnak a tényét feltegyük, de nem érdekes, hogy a kölcsönhatás hogyan valósul meg.

2. Az is lehet, hogy a vizsgált fizikai rendszer bizonyos $\hat{\xi}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n')$ fizikai mennyiségek sajátállapotában van. Azt mondjuk, hogy ezen fizikai mennyiségek szempontjából a fizikai rendszer zárt. Ez azt jelenti, hogy a környezettel való kölcsönhatás (korábbi jelölésünkben) $\hat{H}_{A,B}$ Hamilton-operátora felcserélhető a megfelelő fizikai mennyiségek operátoraival, $[\hat{\xi}_i, \hat{H}_{A,B}]$, $(i = 1, 2, \ldots, n')$. Ekkor a szóbanforgó fizikai mennyiségek várható értékei ezen mennyiségek bizonyos ξ_i $(i = 1, 2, \ldots, n')$ sajátértékei. Ezek, mint paraméterek jelennek meg a vizsgált rendszer $\hat{H}_A$ Hamilton-operátorában, ill. a becsült sűrűségoperátorban.

A statisztikus fizikai becslést úgy végezzük, hogy az egzakt $\hat{\rho}$ sűrűség-operátort egy becsült, közelítő $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátorra cseréljük. A vizsgált fizikai rendszerhez olyan statisztikus sokaságot rendelünk, amely ennek a becsült $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátornak felel meg. A makroszkopikus testen mért fizikai mennyiségeket pedig az így értelmezett statisztikus sokaság szerinti várható értékekkel azonosítjuk. A sűrűség-operátor becslését úgy végezzük, hogy valahány darab $\hat{r}_1$, ..., $\hat{r}_n$ mennyiség várható értékére a helyes R_1, ..., R_n értékeket kapjuk, azaz hogy

$$R_j \equiv \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{r}_j) = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{r}_j) \tag{1.73}$$

teljesüljön. A becslést úgy fogjuk elvégezni, hogy annak során a test mikroállapotára, azaz egzakt sűrűség-operátorára vonatkozóan semmilyen további információt ne használjunk fel, mint ami abban az n darab állításban rejlik, hogy az $\hat{r}_j$ fizikai mennyiségek várható értékei az adott R_j $(j = 1, 2, \ldots, n)$ értékek. Ebben az n darab állításban rejlő információ nem elegendő ahhoz, hogy megkonstruáljuk az egzakt sűrűség-operátort. Ha nem használunk fel más információt a sűrűség-operátor becsléséhez, mint ezt az n darab állítást, akkor nem lesz semmilyen előítéletünk a test mikroállapotára, azaz sűrűség-operátorára vonatkozóan, ezért lesz **a becslésünk előítéletmentes.**

Az előítéletmentes becslést úgy tehetjük kvantitatívvá, hogy megtanuljuk először számszerűen mérni az információt. Ezután be fogjuk vezetni az entrópia fogalmát, ami arra szolgál, hogy mennyiségileg mérje a hiányzó információt, azaz azt az információmennyiséget, amely nem áll rendelkezésre a test mikroállapotára vonatkozóan. Végül, azt a becsült sűrűség-operátort fogjuk megkeresni, amelyik maximálissá teszi a test mikroállapotára vonatkozóan hiányzó információt az adott n darab fizikai mennyiség várható értékének rögzítése, mint mellékfeltétel mellett. A fizikai rendszer mikroállapotára vonatkozó információ hiányos volta abból származik, hogy amikor a fizikai rendszert olyan makroszkopikus környezetben valósítjuk meg, amely csak az n darab $\hat{r}_j$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ mennyiség várható értékét és néhány további $\hat{\xi}_{j'}$ $(j' = 1, 2, \ldots, n')$ mennyiség sajátértékét rögzíti, akkor a fizikai rendszer mikroállapota nincsen egyértelműen meghatározva. **A fizikai rendszer mikroállapotára vonatkozóan hiányzó információ, ill. a fizikai rendszer entrópiája azt méri mennyiségileg, hogy mennyire nincsen egyértelműen meghatározva a fizikai rendszer mikroállapota az olyan makroszkopikus környezetben, amely csak az R_j $(j = 1, 2, \ldots, n)$ várható értékeket határozza meg, és megőrzi a $\xi_{j'}$ $(j' = 1, 2, \ldots, n')$ sajátértékeket.**

Már előljáróban érdemes tisztázni, hogy a test mikroállapotára vonatkozó információnk akkor is „hiányos”, ha az egzakt kvantummechanikai sűrűség-operátort ismerjük. Ez a sűrűség-operátor éppen azt a tényt könyveli el, hogy nem tudjuk pontosan a test mikroállapotát, hanem csak az egyes lehetséges mikroállapotokhoz tartozó betöltési valószínűségeket. Természetesen, ha nem ismerjük még az összes ilyen valószínűséget sem, akkor még további információnk fog hiányozni a mikroállapotra vonatkozóan. Ezért azt várjuk, hogy **a becsült sűrűség-operátorhoz mindig nagyobb entrópia tartozik, mint az egzakt sűrűség-operátorhoz.** Másrészt az is nyilvánvaló, hogy az entrópia-fogalmunk függ általában attól is, hogy milyen $\hat{r}_j$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ fizikai mennyiségek alapján értelmezzük azt. A statisztikus fizikában tehát a becsült sűrűség-operátor és az annak alapján értelmezett entrópia végtelen sokféle lehet. Pontosan annyiféle, ahányféleképpen megválaszthatjuk a „vonatkoztatásul” használt n darab R_j $(j = 1, 2, \ldots, n)$ makroszkopikus mennyiséget. Ezek a mennyiségek az ún. **megfigyelési szintet** definiálják. A statisztikus fizikában ezért ugyanahhoz a fizikai rendszerhez különböző becsült sűrűség-operátorok és entrópiák tartoznak. **Az entrópia fogalma csak akkor egyértelmű, ha megmondjuk azt is, hogy milyen $\{R_j$ $(j = 1, 2, \ldots, n)\}$ megfigyelési szinthez tartozó entrópiáról beszélünk.**

1.7.1 Hiányzó információ és entrópia

A statisztikus leírásnak van egy fontos vonása. Nem tudjuk pontosan, hogy az adott kísérleti körülmények között megvalósuló test pontosan melyik mikroállapotban található. A test mikroállapotára vonatkozó hiányos információt az fejezi ki, hogy a test mikroállapotainak $\{|k\rangle\}$ halmazából melyik milyen valószínűséggel töltődik be. Szeretnénk a mikroállapotra vonatkozó ismereteink bizonytalanságát mennyiségileg jellemezni. Erre a célra vezetjük be az entrópia fogalmát.

Párhuzamot vonunk a matematikai véletlen kísérlet és a makroszkopikus fizikai rendszer adott makroszkopikus környezetben történő kísérleti megvalósítása között:

$$\begin{array}{ccc} \text{fizikai rendszer} & \Leftrightarrow & \text{véletlen kísérlet} \\ \text{lehetséges mikroállapot} & \Leftrightarrow & \text{lehetséges kimenetel} \\ \text{mikroállapot valószínűsége} & \Leftrightarrow & \text{kimenetel valószínűsége} \end{array}$$

1.7.2 Az információ mérése

Már a matematikai statisztikában feltették azt a kérdést, hogy mi a mértéke egy véletlen kísérlet eredményében jelentkező bizonytalanságnak. Mennyi I információ rejlik a véletlen kísérlet lehetséges kimenetelében? Mennyi információ hiányzik, ha nem ismert a véletlen kísérlet kimenetele?

Most kitaláljuk, hogyan mérhetjük az információt.

1. Képzeljünk el *egy véletlen kísérletet, amelynek két lehetséges eredménye van és ezek egyenlő valószínűségűek.* A kísérlet eredményének ismeretéhez egyetlen igen-nem kérdés megválaszolása szükséges és elegendő. Ez pl. lehet az a kérdés, hogy ,,bekövetkezett-e az 1. eredmény". Ekkor azt mondjuk, hogy a kísérlet eredményében rejlő információ 1 bit. Ez az 1 bit információ hiányzik, ha nem ismerjük a kísérlet eredményét: $I(\mathrm{bit}) = 1$.

2. Vegyünk most *egy olyan véletlen kísérletet, amelynek 2^k lehetséges kimenetele van és mind egyenlő valószínűségű.* Ilyenkor maximálisan k darab logikailag független igen-nem kérdés tehető fel a kísérlet kimenetelére vonatkozóan, amelyek megválaszolása szükséges és elegendő a kísérlet kimenetelének egyértelmű megadásához. Ez k bit információ: $I(\mathrm{bit}) = k$.

   A példák alapján elfogadjuk a véletlen kísérlet kimenetelében kódolható információ mérésének módját:

   $I(\mathrm{bit}) =$ **{a véletlen kísérlet kimenetelének egyértelmű megadásához szükséges és elegendő logikailag független igen-nem kérdések száma}.**

   Ha nem ismerjük a véletlen kísérlet kimenetelét, akkor ennyi a **hiányzó információ.**

3. Általánosítsuk az információ fogalmát olyan N *különböző kimenetelű véletlen kísérletre, amelynek mind az N lehetséges kimenetele egyenlő $\rho = 1/N$ valószínűségű:*

$$I(\text{bit}) = \log_2 N. \tag{1.74}$$

4. Most kiterjesztjük az információ definícióját *olyan véletlen kísérletekre, amelyek N darab lehetséges kimenetele különböző ρ_1, ρ_2, ..., ρ_N valószínűségű.* Ezt az esetet visszavezetjük arra az esetre, amikor minden kimenetel azonos valószínűségű.

   Képzeljünk el egy M független kísérletből álló kísérletsorozatot, és legyen $M \to \infty$. A kísérletsorozat egy lehetséges kimenetele a nagy számok törvénye értelmében az egyedi kísérlet i-edik eredményét $(\rho_i M)-$szer tartalmazza. A kísérletsorozat egy kimenetelének valószínűsége

$$p = \rho_1^{\rho_1 M} \rho_2^{\rho_2 M} \dots \rho_N^{\rho_N M}. \tag{1.75}$$

   Összesen a kísérletsorozatnak $1/p$ lehetséges kimenetele van. A kísérletsorozat egyes kimenetelei csak az egyes kísérletek eredményeinek permutációjában különböznek egymástól. Az egyes kimenetelek mind egyenlő valószínűségűek. A kísérletsorozat eredményének kódolásához

$$I^{[M]}(\text{bit}) = \log_2 \frac{1}{p} = -\log_2 p = -M \sum_{i=1}^{N} \rho_i \log_2 \rho_i \tag{1.76}$$

   bit információ szükséges. Így egy kísérlet eredményének kódolásához átlagosan

$$I(\text{bit}) = \frac{1}{M} I^{[M]}(\text{bit}) = -\sum_{i=1}^{N} \rho_i \log_2 \rho_i \tag{1.77}$$

   bit szükséges.

Ha tehát van egy tetszőleges véletlen kísérletünk, amelynek nem ismerjük a kimenetelét, akkor **a hiányzó információ**

$$I(\text{bit}) = -\sum_{i=1}^{N} \rho_i \log_2 \rho_i, \tag{1.78}$$

ahol ρ_i az egyes eredmények bekövetkezési valószínűsége.

1.7.3 Az információ tulajdonságai

Vegyük észre a hiányzó információ alábbi tulajdonságait:

1. **Ha a véletlen kísérletnek egyetlen lehetséges kimenetele van, akkor az eredményében kódolható információ zérus:**

$$I(\text{bit}) = -1 \cdot \log_2 1 = 0. \tag{1.79}$$

2. **A kimenetelek adott N száma esetén a hiányzó információ olyan véletlen kísérletben veszi fel maximális értékét, amelynek valamennyi lehetséges kimenetele egyenlő valószínűségű.**

   A logaritmus-függvény konkáv, így

$$I(\mathrm{bit}) = \sum_{i=1}^{N} \rho_i \log_2 \frac{1}{\rho_i} \leq \log_2 \left(\sum_{i=1}^{N} \rho_i \frac{1}{\rho_i} \right) = \log_2 N. \tag{1.80}$$

   A bitben mért, hiányzó információ tehát nem haladja meg a véletlen kísérlet lehetséges kimenetelei számának logaritmusát. Az egyenlőség éppen akkor áll fenn, ha a kísérlet valamennyi kimenetele egyenlő $\rho_i = \frac{1}{N}$ valószínűségű:

$$I(\mathrm{bit}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{N} \log_2 N = \log_2 N. \tag{1.81}$$

3. **Tekintsük az A és B kísérlet együtteséből álló $A\&B$ kísérletet. Az utóbbiban nem kódolható több információ mint az A és B véletlen kísérletek kimeneteleiben kódolható információk összege,** azaz

$$I_{A\&B} \leq I_A + I_B. \tag{1.82}$$

   Az egyenlőség azt az esetet fejezi ki, amikor az A kísérlet eredményének ismerete egyáltalán nem segít a B kísérlet eredményének kitalálásában. Ilyenkor $A\&B$ eredményének megadásához szükség van az A és B eredményének különkülön történő megadásához szükséges valamennyi igen-nem kérdés megválaszolására. Ilyenkor azt mondjuk, hogy A és B független események.

   Ellenkező esetben A eredményének ismeretéből már következtetni lehet B eredményére, így $A\&B$ eredményének megadásához $I_A + I_B$-nél kevesebb igennem kérdés megválaszolása is elegendő.

1.7.4 Az entrópia, mint hiányzó információ

Vigyük tovább a matematikai véletlen kísérletek és az adott makroszkopikus körülmények között megvalósuló fizikai rendszer közötti, korábban vázolt párhuzamot. Képzeljünk el ehhez egy nagy $M \to \infty$ számú független véletlen kísérletből álló kísérletsorozatot. Ezt állítjuk párhuzamba a statisztikus sokasággal:

véletlen kísérletek sorozata ($M \to \infty$)	$\Leftrightarrow$	statisztikus sokaság
a kísérletsorozat kimenetele	$\Leftrightarrow$	a sokaság konfigurációja

A sokaság gondolatkísérletben úgy valósítható meg, hogy előállítjuk a rendszert (azonos makroszkopikus körülmények között) egymástól függetlenül $M-$szer ($M \to \infty$). Tegyük fel, hogy N különböző mikroállapot lehetséges. A sokaság egyes elemei adott ρ_k valószínűséggel találhatók a k-adik mikroállapotban. Vezessük be

a sokaság konfigurációjának fogalmát. Ezt azzal adjuk meg, hogy megmondjuk a sokaság megszámozott elemeinek mikroállapotát. Ugyanakkor **a sokaság állapotán** azt értjük, hogy megmondjuk, hogy a sokaságnak hány eleme található rendre az egyes mikroállapotokban. A véletlen kísérletek sorozata és a statisztikus sokaság közötti analógia alapján mondhatjuk: **ahogy a kísérletsorozat minden lehetséges kimenetele egyenlő valószínűségű, ugyanúgy a statisztikus sokaság minden lehetséges konfigurációja is egyenlő valószínűségű:**

$$1/p \;=\; \left(\rho_1^{\rho_1 M}\rho_2^{\rho_2 M}\cdots\rho_N^{\rho_N M}\right)^{-1}. \tag{1.83}$$

Miután nem ismerjük a rendszer mikroállapotát, azért a mikroállapotra vonatkozóan hiányzó információ mértéke

$$I(\text{bit}) = -\sum_k \rho_k \log_2 \rho_k. \tag{1.84}$$

Itt összegezni kell a rendszer összes mikroállapotára.

A hiányzó információ helyett szokás az S **entrópiát** használni:

$$S = k_B(\ln 2)I(\text{bit}) = -k_B\sum_k \rho_k \ln \rho_k, \tag{1.85}$$

ahol a k_B állandót a Boltzmann-állandóval szokták azonosnak választani. **Az entrópia azt méri, hogy adott makroszkopikus környezet esetén mennyi a rendszer mikroállapotára vonatkozóan hiányzó információ, azaz hogy milyen mértékben nem határozza meg a makrokörnyezet a rendszer mikroállapotát.** Fűzzünk ehhez a definícióhoz még némi magyarázatot. A fenti fogalmazásban úgy tűnhet, hogy az entrópia a megfigyelőtől függő fogalom. Nem erről van szó. A vizsgált fizikai rendszer mikroállapotát a makroszkopikus környezete bizonyos mértékben meghatározza. Meghatározza, hogy mely mikroállapotokat vehet fel a rendszer, és hogy az egyes mikroállapotokat milyen valószínűséggel veszi fel. A mikroállapot egyértelmű meghatározásához azonban a makroszkopikus feltételeken túl még további, a rendszerre vonatkozó jellemzőket kellene fizikai úton rögzíteni. Ezt a makroszkopikus környezet nem teszi meg. Az entrópia azon hiányzó adatok mennyiségét méri, amelyekre a makroszkopikus környezet megadásán túlmenően lenne még szükség ahhoz, hogy a rendszer mikroállapota egyértelműen meg legyen határozva.

Az entrópia fenti definíciója **a sűrűség-operátor** segítségével is felírható. Tegyük fel, hogy adott a mikroállapotok teljes $\{|k\rangle\}$ rendszere (páronként ortogonális, normált állapotok), amelyben a sűrűség-operátor diagonális, akkor az entrópia fenti kifejezése éppen az alábbi spúrral azonosítható:

$$S = -k_B \mathrm{Tr}\hat{\mathcal{R}}\ln\hat{\mathcal{R}}. \tag{1.86}$$

Az entrópia ilyen alakban történő felírásának az az előnye, hogy tetszőleges bázisban érvényes, míg az eredetileg felírt alak csak abban a bázisban, amelyben a sűrűség-operátor diagonális.

A későbbiek szempontjából érdemes felfigyelni a következőkre. Válasszunk olyan $\{|k\rangle\}$ ortonormált bázist a fizikai rendszer mikroállapotainak $\mathcal{H}$ Hilbert-terében, amelyben a sűrűség-operátor diagonális. Ekkor az entrópia kifejezésében fellépő spúrhoz csak azok a mikroállapotok adnak járulékot, amelyeknek nem nulla a betöltési valószínűsége, vagyis amelyekre $\rho_{k,k} = \langle k|\hat{\mathcal{R}}|k\rangle \neq 0$. Ez abból következik, hogy eltűnő betöltési valószínűség esetén a megfelelő mikroállapot járulékát nullának kell vegyük az $\lim_{x\to 0} x \ln x = 0$ határérték értelmében. A fizikai rendszernek azokat a $|k\rangle$ mikroállapotait, amelyeknek a betöltési valószínűsége nem azonosan nulla, **megengedett állapotoknak** nevezzük. Jelölje a megengedett állapotok alterét a Hilbert-térben $\mathcal{H}_{\text{meg}}$ és az erre az altérre merőlegesen vetítő operátort

$$\hat{P}_{\text{meg}} = \sum_{\{|k\rangle \ |\mathcal{R}_{k,k}\neq 0\}} |k\rangle\langle k|. \tag{1.87}$$

Ekkor az entrópia explicit módon olyan alakban is felírható, amely alakban a meg nem engedett állapotokra már nem történik összegzés:

$$S = -k_B \mathrm{Tr} \hat{P}_{\text{meg}} \hat{\mathcal{R}} \ln \hat{\mathcal{R}}. \tag{1.88}$$

1.7.5 Klasszikus mechanikai rendszer entrópiája

A klasszikus mechanikai rendszerek entrópiájának pontosabb értelmezése során nem felejtkezhetünk el arról, hogy a klasszikus mechanikai viselkedés csupán a kvantummechanikai viselkedés speciális körülmények között bekövetkező határesete. Ezért két dolgot okvetlenül figyelembe kell vegyünk: 1. a határozatlansági elvet, 2. a részecske-azonosság elvét. Mint korábban megbeszéltük, ennek az a következménye, hogy a $d\omega$ infinitezimális fázistérfogat-elemben található mikroállapotok száma:

$$g d\omega = \frac{d\omega}{h^s N!}, \tag{1.89}$$

ha s a fizikai rendszer szabadsági fokainak száma, és a fizikai rendszer N darab azonos részecskéből áll. A betöltési valószínűség $\rho(\underline{q}, \underline{p})$ sűrűségét ezért az

$$\int \frac{d\omega}{h^s N!} \rho(\underline{q}, \underline{p}) = 1 \tag{1.90}$$

feltétellel normáltuk, hiszen formálisan a mikroállapotokra történő összegzést a

$$\sum_k \Rightarrow \int \frac{d\omega}{h^s N!} \tag{1.91}$$

szabály szerint kell a fázistérre történő integrálással helyettesíteni. Az entrópia kifejezésére

$$S = -k_B \sum_k \rho_k \ln \rho_k \Rightarrow S = -k_B \int \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!} \rho(\underline{q}, \underline{p}) \ln\Big(\rho(\underline{q}, \underline{p})\Big) \tag{1.92}$$

adódik.

1.7.6 Az előítéletmentes becslés

Eddig két elvet fogadtunk el a statisztikus fizikában, a betöltési valószínűségek létezésének az elvét, és azt az elvet, hogy a mikroszkopikus mennyiségnek megfelelő makroszkopikus mennyiségeket az előbbiek sokaságátlagaként értelmezzük. A sokaságátlag csak akkor rendelkezik konkrét jelentéssel, ha meghatározzuk, milyen is a becsült statisztikus sokaság, vagyis milyen $\hat{\mathcal{R}}$ becsült sűrűség-operátor jellemzi.

A statisztikus fizika további alapelve, hogy a becsléshez olyan sűrűség-operátort kell választani, ami reprodukálja a rendszerre vonatkozó információt, és ugyanakkor a rendszer mikroállapotára vonatkozóan hiányzó információt maximálissá teszi. Ez **az előítéletmentes becslés elve.** Azért előítéletmentes az ilyen becslés, mert nem használ fel a rendszer mikroállapotára nézve semmivel több ismeretet, mint amennyi tényleg rendelkezésre áll. A rendelkezésre álló információ egy része a rendszer Hamilton-operátorában van kódolva, más része azonban csak közvetve vehető figyelembe. Az utóbbi információ azt mondja meg, hogy melyek azok a makroszkopikus mennyiségek, amelyek értékét a környezettel való kölcsönhatás állítja be. Most megmutatjuk, hogy **az előítéletmentes becslés elve a sűrűség-operátor egyértelmű definíciójához vezet.**

1.7.7 A becsült sűrűség-operátor

Tegyük fel, hogy a $t = t_0$ pillanatban tudjuk a rendszerről, hogy az $\hat{r}_j$ ($j = 1, 2, \ldots, n$) dinamikai mennyiségek makroszkopikusan mérhető R_j ($i = 1, 2, \ldots, n$) értékeit a környezettel való kölcsönhatás állítja be. Az $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátort az előítéletmentes becslés elve értelmében úgy választjuk, hogy

$$\bar{r}_j \equiv \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{r}_j) = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{r}_j) \equiv R_j \qquad (j = 1, 2, \ldots, n) \tag{1.93}$$

legyen, és ezen mellékfeltételek mellett a hiányzó információ, azaz az entrópia

$$S = -k_B \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}} \ln \hat{\mathcal{R}}) \tag{1.94}$$

maximális legyen. További mellékfeltételt jelent, hogy a sűrűség-operátor spúrja eggyel egyenlő,

$$1 = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}) = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{1}) = \bar{1}, \tag{1.95}$$

azaz, hogy az egység várható értéke egy.

A becsült sűrűség-operátor meghatározása tehát egy feltételes szélsőérték-feladat. Ezt a λ_j ($j = 1, 2, \ldots, n$), ill. az α Lagrange-multiplikátorok segítségével átfogalmazhatjuk feltétel nélküli szélsőérték-feladattá. Megköveteljük, hogy

$$S' = S + k_B(\alpha + 1)\bar{1} - k_B \sum_{j=1}^{n} \lambda_j \bar{r}_j \tag{1.96}$$

maximális legyen. Az α és λ_j ($j = 1, 2, \ldots, n$) Lagrange-multiplikátorokat az

$$\begin{aligned} \bar{1} &= \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{1}) = 1, \\ \bar{r}_j &= \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{r}_j) = R_j \quad (j = 1, 2, \ldots, n) \end{aligned} \tag{1.97}$$

mellékfeltételekből határozzuk meg.

Képezzük S' infinitezimális megváltozását tetszőleges infinitezimális $\delta\hat{\mathcal{R}}$ megváltozás esetén. Ehhez szükségünk van az $\ln\hat{\mathcal{R}}$ operátor megváltozására, ill. annak kifejezésében az $\hat{\mathcal{R}}$ operátor inverzére. Az inverz azonban csak a Hilbert-térnek azon az alterén létezik, amelyből ki vannak zárva a meg nem engedett mikroállapotok, amelyek alterét a sűrűség-operátor zérus sajátértékhez tartozó sajátállapotai feszítik ki. Az inverz tehát csak a megengedett állapotok alterén létezik, ezért az entrópia megváltozásának kiszámolásához azt a kifejezést célszerű használni, amelyben a spúrképzés előtt már megtörténik a vetítés a megengedett állapotok alterére:

$$\begin{aligned}\delta S' &= -k_B\delta\mathrm{Tr}\Big[\hat{P}_{\mathrm{meg}}\Big(\hat{\mathcal{R}}\ln\hat{\mathcal{R}}-(\alpha+1)\hat{\mathcal{R}}+\sum_{j=1}^{n}\lambda_j\hat{\mathcal{R}}\hat{r}_j\Big)\Big]\\ &= -k_B\mathrm{Tr}\Big\{\hat{P}_{\mathrm{meg}}\Big[\Big(\ln(\hat{P}_{\mathrm{meg}}\hat{\mathcal{R}})+1-(\alpha+1)+\sum_{j=1}^{n}\lambda_j\hat{r}_j\Big)\delta\hat{\mathcal{R}}\Big]\Big\}. \qquad (1.98)\end{aligned}$$

A szélsőérték szükséges

$$\delta S'=0 \qquad (1.99)$$

feltételéből

$$\ln(\hat{P}_{\mathrm{meg}}\hat{\mathcal{R}})-\alpha+\sum_{j=1}^{n}\lambda_j\hat{r}_j=0, \qquad (1.100)$$

azaz

$$\hat{\mathcal{R}}=\hat{P}_{\mathrm{meg}}\exp\Big(\alpha-\sum_{j=1}^{n}\lambda_j\hat{r}_j\Big) \qquad (1.101)$$

adódik, felhasználva, hogy a projekciós operátor $\hat{P}^2_{\mathrm{meg}}=\hat{P}_{\mathrm{meg}}$ tulajdonságú. Határozzuk meg a Lagrange-multiplikátorokat. A normálási feltételből kapjuk meg az α paramétert:

$$1=\overline{\hat{P}_{\mathrm{meg}}\hat{1}}=e^{\alpha}\mathrm{Tr}\Big[\hat{P}_{\mathrm{meg}}\exp\Big(-\sum_{j=1}^{n}\lambda_j\hat{r}_j\Big)\Big], \qquad (1.102)$$

ahonnan

$$\alpha=-\ln Z\equiv\alpha(\lambda_j), \qquad (1.103)$$

ahol

$$Z=\mathrm{Tr}\Big[\hat{P}_{\mathrm{meg}}\exp\Big(-\sum_{j=1}^{n}\lambda_j\hat{r}_j\Big)\Big]\equiv Z(\lambda_j) \qquad (1.104)$$

az ún. **állapotösszeg.** Az állapotösszeg és α a λ_j Lagrange-multiplikátorok függvénye. A λ_j Lagrange-multiplikátorokat az

$$R_j=\bar{r}_j \;=\; e^{\alpha}\mathrm{Tr}\Big[\hat{r}_j\hat{P}_{\mathrm{meg}}\exp\Big(-\sum_{j'=1}^{n}\lambda_{j'}\hat{r}_{j'}\Big)\Big]=\frac{\partial\alpha}{\partial\lambda_j}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\lambda_j} \qquad (1.105)$$

egyenletekből határozhatjuk meg. **A Lagrange-multiplikátorok új makroszkopikus fizikai mennyiségek, amelyeknek nincsen mikroszkopikus megfelelőjük,** nem valamely, a rendszer mikroszkopikus modellje alapján értelmezett fizikai mennyiségeknek a sokaságátlagai.

Be lehet bizonyítani, hogy

1. a mellékfeltételek, azaz az $R_j(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$ összefüggések egyértelműen feloldhatók a $\lambda_j(R_1, \ldots, R_n)$ Lagrange-multiplikátorokra, mint az R_j mennyiségek függvényeire, ha $\hat{r}_j$ egymással páronként felcserélhető, lineárisan független operátorok;

2. a becsült sűrűség-operátor az adott $R_j \equiv \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{r}_j) = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{r}_j)$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ mellékfeltételek mellett valóban maximálissá teszi az entrópiát, és hogy az (1.101) sűrűség-operátor az egyetlen olyan, a mellékfeltételeket kielégítő sűrűség-operátor, amelyik az entrópiát maximálissá teszi.

Az (1.101) sűrűség-operátor explicit kifejezése mutatja, hogy mindazon $|k\rangle$ mikroállapotok betöltési valószínűsége azonos, amelyekben a mellékfeltételekben szereplő n darab $\hat{r}_j$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ fizikai mennyiség ugyanazokat az $\langle k|\hat{r}_1|k\rangle \equiv (r_1)_{k,k}$, $\langle k|\hat{r}_2|k\rangle \equiv (r_2)_{k,k}$, $\ldots$, $\langle k|\hat{r}_n|k\rangle \equiv (r_n)_{k,k}$ érték-n-eseket veszi fel. Az egyes $((r_1)_{k,k}, \ldots, (r_n)_{k,k})$ érték-n-esek tehát olyan altereket jelölnek ki a mikroállapotok terében, hogy egy-egy ilyen altéren belül minden független állapotnak azonos a betöltési valószínűsége. Azt, hogy hány darab fizikai mennyiség és mely fizikai mennyiségek szerepelnek a mellékfeltételekben, a fizikai rendszer megvalósításának módja, a fizikai rendszer és a környezete közti kölcsönhatás milyensége határozza meg. Ez azt is eldönti, hogy melyek a fizikai rendszer mikroállapotainak azon alterei, amelyeken belül minden mikroállapot egyenlően valószínű. Az előítéletmentes becslés pontosan azért előítéletmentes, mert egy-egy ilyen altéren belül az összes mikroállapot betöltési valószínűségét azonosnak tekinti, minthogy ezen mikroállapotok között a mellékfeltételekben szereplő mennyiségek értékei alapján nem is lehet különbséget tenni.

Az (1.101) sűrűség-operátorhoz tartozó entrópia

$$\begin{aligned} S[\hat{\mathcal{R}}] &= -k_B \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}} \ln \hat{\mathcal{R}}) = -k_B \mathrm{Tr}\Big[\hat{\mathcal{R}}\Big(\alpha - \sum_{j=1}^{n} \lambda_j \hat{r}_j\Big)\Big] \\ &= -k_B\Big(\alpha - \sum_{j=1}^{n} \lambda_j R_j\Big) \equiv S(R_j). \end{aligned} \tag{1.106}$$

Megállapíthatjuk tehát, hogy **a becsült fázissűrűséghez tartozó $S(R_j)$ entrópia-függvény egyértelműen meg van határozva**, ha információként lineárisan független R_j mennyiségeket használunk. Vegyük figyelembe, hogy ilyenkor α-t és a λ_j-ket kifejeztük az R_j-k egyértelmű függvényeiként.

A Lagrange-multiplikátorokat az entrópia-függvény ismeretében explicit módon is meghatározhatjuk, mint a mellékfeltételekben szereplő R_i mennyiségek függvényeit:

$$\begin{aligned} \partial_{R_j} S(R_{j'}) &= -k_B\Big(\partial_{R_j}\alpha(\lambda_j(R_{j'})) - \lambda_j - \sum_{j'=1}^{n} R_{j'}\partial_{R_j}\lambda_{j'}\Big) \\ &= -k_B\Big(\sum_{j'=1}^{n} \partial_{\lambda_{j'}}\alpha(\lambda_{j'})\ \partial_{R_j}\lambda_{j'} - \lambda_j - \sum_{j'=1}^{n} R_{j'}\partial_{R_j}\lambda_{j'}\Big) \\ &= k_B\lambda_j(R_{j'}). \end{aligned} \tag{1.107}$$

Matematikai kapcsolat van az $S(R_1, R_2, \ldots, R_n)$ entrópia-függvény és az állapotösszeg logaritmusa, mint a Lagrange-multiplikátorok $\ln Z(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$ függvénye között: ezek egymásnak Legendre-transzformáltjai (ld. az B. függeléket).

2 EGYENSÚLYI SOKASÁGOK

Akkor mondjuk, hogy a fizikai rendszer statisztikus egyensúlyban van, ha a rendszert jellemző valamennyi, az időtől explicit módon nem függő fizikai mennyiség várható értéke állandó. Ha az f fizikai mennyiséget a Schrödinger-képben értelmezett $\hat{f}$ operátorral írjuk le, akkor az időtől független várható érték az időtől független $\hat{\rho}$ sűrűség-operátort kell jelentsen, ahhoz hogy a $\bar{f} = \mathrm{Tr}\hat{\rho}\hat{f}$ várható érték is időtől független legyen tetszőleges $\hat{f}$ időtől független operátor esetén. Ekkor természetesen az időben állandó, néhány R_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ várható érték alapján becsült $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátor is független az időtől.

2.1 Részrendszerek statisztikus egyensúlya

Még mielőtt rátérünk arra, hogy különböző környezeti feltételek mellett megvizsgáljuk a statisztikus egyensúlyt, beszéljünk arról, hogy adott $\{R_i\}$ megfigyelési szint esetén mit mondhatunk egy statisztikus egyensúlyban levő makroszkopikus fizikai rendszer makroszkopikus részeiről? Tegyük fel, hogy az R_i mennyiségek, amelyek alapján a statisztikus egyensúlyban levő fizikai rendszer $\hat{\mathcal{R}}(\lambda_i)$ sűrűség-operátorát becsüljük, additív megmaradó mennyiségek. A fizikai rendszerben a statisztikus egyensúly kialakulásáért a részecskék közötti kölcsönhatások felelősek. Tegyük fel, hogy ezek rövid hatótávolságúak. (A kölcsönhatás lehet eredendően rövid hatótávolságú, mint pl. az atomok között ható Van der Waals-erő, vagy lehet árnyékolás következtében rövid hatótávolságú, mint a rendszer makroszkopikus darabkáinak töltéssemlegessége miatt leárnyékolódó Coulomb-erő.)

A fizikai rendszer egyensúlyát most olyan módon vizsgáljuk, hogy gondolatban makroszkopikus darabkákra osztjuk, majd feltesszük, hogy a fizikai rendszer ,,közel van" az egyensúlyhoz, de még nem jött létre a statisztikus egyensúly. Ezt a statisztikus egyensúlyhoz ,,közeli" helyzetet általában jó közelítés olyannak tekinteni, amikor a fizikai rendszer kicsiny makroszkopikus darabkáin belül már megvalósul a statisztikus egyensúly, csak ezen darabkák között nem jött még létre az egyensúly. Ekkor azt mondjuk, hogy a test **lokális egyensúlyban** van. Milyen lesz a helyzet, ha **az egyensúly globálissá válik,** azaz a test makroszkopikus darabkái is egyensúlyba kerülnek egymással? A test makroszkopikus darabkái közötti kölcsönhatás ezen darabkák felületén elhelyezkedő részecskéktől származik, s bár alapvetően fontos a statisztikus egyensúly kialakulásának folyamatában, mégis a darabkák felületével arányos kölcsönhatási energia tartozik hozzá, ami így elhanyagolható a darabkák térfogattal arányos ,,saját" energiáihoz képest. A kölcsönhatásnak ez a ,,gyengesége" azt eredményezi, hogy **egyensúly esetén a fizikai rendszer makroszkopikus darabkái lényegében egymástól függetlenül veszik fel a mikroállapotaikat.** Mivel a független valószínűségek összeszorzódnak, azért ilyen esetben a fizikai rendszer sűrűség-operátora jó közelítéssel a makroszkopikus darabkái sűrűség-operátorainak a szorzata. (Szigorúbb matematikai értelemben tenzori szorzata, amelyben minden tényező a megfelelő anyagdarabka állapotterén hat.)

Az egyszerűség kedvéért bontsuk gondolatban a fizikai rendszert két darabra, akkor

$$\hat{\mathcal{R}} \approx \hat{\mathcal{R}}^{[1]}\hat{\mathcal{R}}^{[2]}, \tag{2.1}$$

ahol a felső index jelöli, hogy melyik darab sűrűség-operátoráról van szó. Az adott megfigyelési szintet jelentő mennyiségek alapján elvégzett statisztikus fizikai becslés ekkor azt jelenti, hogy megfigyeljük az R_j mennyiségeket rendre az 1-es és a 2-es darabon, legyenek ezek értékei rendre $R_j^{[1]}$ és $R_j^{[2]}$. Az előítéletmentes becslés eredménye:

$$\hat{\mathcal{R}} \approx \frac{1}{Z^{[1]}(\lambda_j^{[1]})Z^{[2]}(\lambda_j^{[2]})} e^{-\sum_{j=1}^{n}(\lambda_j^{[1]}\hat{r}_j^{[1]}+\lambda_j^{[2]}\hat{r}_j^{[2]})}, \tag{2.2}$$

ahol a $\lambda_j^{[a]}$ $(a = 1, 2)$ Lagrange-multiplikátorokat az

$$R_j^{[a]} = \mathrm{Tr}^{[a]}\Big(\frac{1}{Z^{[a]}(\lambda_j^{[a]})} e^{-\sum_{j=1}^{n}\lambda_j^{[a]}\hat{r}_j^{[a]}}\hat{r}_j^{[a]}\Big) \tag{2.3}$$

mellékfeltételekből kell meghatározni, és

$$Z^{[a]}(\lambda_j^{[a]}) = \mathrm{Tr}^{[a]} e^{-\sum_{j=1}^{n}\lambda_j^{[a]}\hat{r}_j^{[a]}} \tag{2.4}$$

az egyes anyagdarabkákhoz tartozó állapotösszegek. **A rendszer entrópiája a darabkái entrópiájának összege** annak következtében, hogy a darabkák sűrűség-operátorai összeszorzódnak:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}} \ln \hat{\mathcal{R}}) = -k_B \mathrm{Tr}^{[1]}\mathrm{Tr}^{[2]}[\hat{\mathcal{R}}^{[1]}\hat{\mathcal{R}}^{[2]}(\ln \hat{\mathcal{R}}^{[1]} + \ln \hat{\mathcal{R}}^{[2]})] \\ &= -k_B \mathrm{Tr}^{[1]}(\hat{\mathcal{R}}^{[1]} \ln \hat{\mathcal{R}}^{[1]}) - k_B \mathrm{Tr}^{[2]}(\hat{\mathcal{R}}^{[2]} \ln \hat{\mathcal{R}}^{[2]}) \\ &= S^{[1]}(R_j^{[1]}) + S^{[2]}(R_j^{[2]}). \end{aligned} \tag{2.5}$$

A test statisztikus egyensúlyának az entrópia maximuma felel meg azon mellékfeltétel mellett, hogy az additív megmaradó mennyiségekre fenn kell állnia az

$$R_j = R_j^{[1]} + R_j^{[2]} \tag{2.6}$$

összefüggéseknek. Rögzített R_j értékek esetén az

$$S \equiv S(R_j^{[1]}, R_j^{[2]} = R_j - R_j^{[1]}) \tag{2.7}$$

entrópiafüggvény maximumának szükséges feltételei:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dR_j^{[1]}} S(R_j^{[1]}, R_j^{[2]} = R_j - R_j^{[1]}) \\ &= \Big(\partial_{R_j^{[1]}} S(R_j^{[1]}, R_j^{[2]}) - \partial_{R_j^{[2]}} S(R_j^{[1]}, R_j^{[2]})\Big)\Big|_{R_j^{[2]}=R_j-R_j^{[1]}} \\ &= \partial_{R_j^{[1]}} S^{[1]}(R_j^{[1]}) - \partial_{R_j^{[2]}} S^{[2]}(R_j^{[2]})\Big|_{R_j^{[2]}=R_j-R_j^{[1]}}, \end{aligned} \tag{2.8}$$

azaz

$$\lambda_j^{[1]} = \lambda_j^{[2]}. \tag{2.9}$$

Azt láttuk ezzel be, hogy **makroszkopikus fizikai rendszer statisztikus egyensúlyát az jellemzi, hogy a rendszer makroszkopikus darabkáinak megfelelő Lagrange-multiplikátorai kiegyenlítődnek** (ha azok additív megmaradó mennyiségekhez tartoznak). A kiegyenlítődés annak révén valósul meg, hogy az additív megmaradó mennyiségeknek a test makroszkopikus darabjaihoz tartozó értékei úgy alakulnak a darabok közötti kölcsönhatás következtében, hogy a maximális entrópiát biztosítsák. Mivel ezeknek a mennyiségeknek a darabokra vett összegei, azaz a teljes fizikai rendszert jellemző értékei rögzítettek, **az egyes Lagrange-multiplikátorok kiegyenlítődése a megfelelő additív mennyiségeknek a darabok közötti átadása (cseréje) révén történik.** Erre lehet példa a hőmérséklet, a kémiai potenciál, ill. a nyomás kiegyenlítődése rendre energia-, részecske-, ill. térfogatcsere révén, amiről később még fogunk beszélni.

Természetesen a fenti gondolatmenetet a környezetével statisztikus egyensúlyban lévő makroszkopikus testre és annak makroszkopikus környezetére is alkalmazhatjuk. Az additív megmaradó mennyiségekhez tartozó Lagrange-multiplikátorok olyan fizikai mennyiségeket jelentenek, amelyeknek a testre és a környezetre vonatkozó értékei kiegyenlítődnek statisztikus egyensúly esetén, ha biztosított a test és környezete között a megfelelő additív megmaradó mennyiség cseréje. Ha a környezet olyan nagy méretű makroszkopikus test, hogy az additív megmaradó mennyiség átadott értéke elhanyagolható a környezethez tartozó értékéhez képest, akkor az ilyen környezetet **tartálynak** nevezzük. Rendre **hőtartályról, részecsketartályról, ill. „térfogattartályról"** beszélünk, ha a vizsgált test és a tartály között csak rendezetlen munka révén van energiacsere, ha csak energia- és részecskecsere van, ill. ha csak energia- és térfogatcsere van. A test és a tartály közötti megfelelő kölcsönhatásokat rendre **termikus, részecskekicserélő, ill. térfogatkicserélő (vagy mechanikai) kölcsönhatásnak** nevezzük.

2.2 Zárt fizikai rendszer. Mikrokanonikus sokaság

Vizsgáljuk zárt fizikai rendszer statisztikus egyensúlyát. Ha a rendszer zárt, akkor nincsenek olyan mellékfeltételek, amelyek azt írják le, hogy a környezettel való kölcsönhatás bizonyos mennyiségek várható értékét beállítja adott értékűre. Ekkor az előítéletmentes becsléssel kapott sűrűség-operátor:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\rm mikrokan.} = e^{\alpha}\hat{P}_{\rm meg}, \tag{2.10}$$

ahol $\hat{P}_{\rm meg}$ a test megengedett mikroállapotainak $\mathcal{H}_{\rm meg}$ Hilbert-tere felett ható egységoperátor és

$$Z_{\rm mikrokan.} \equiv e^{-\alpha} = {\rm Tr}\hat{P}_{\rm meg} \tag{2.11}$$

az ún. mikrokanonikus állapotösszeg. A zárt rendszer E energiája állandó. Ha a rendszer véges V =áll. térfogatban helyezkedik el, akkor ez egy diszkrét energiaérték. A rendszer E energiájú mikroállapotai kifeszítik a megengedett mikroállapotok $d_{\rm meg}$ dimenziós $\mathcal{H}_{\rm meg}$ alterét a $\mathcal{H}$ Hilbert-térben. Az E energiájú rendszer mikroállapotokat csak ebből az altérből vehet fel. Legyen $|k\rangle$ $(k = 1, 2, \ldots, d_{\rm meg})$ egy ortonormált teljes rendszer a $\mathcal{H}_{\rm meg}$ altérben, amelyben a sűrűség-operátor diagonális. Ekkor **bármely megengedett állapothoz ugyanaz az**

$$\mathcal{R}_{k,k} = \langle k|e^{\alpha}\hat{P}_{\rm meg}|k\rangle = e^{\alpha} = \frac{1}{Z_{\rm mikrokan.}} \tag{2.12}$$

betöltési valószínűség tartozik, és a mikrokanonikus

$$Z_{\text{mikrokan.}} = \sum_{|k\rangle \in \mathcal{H}_{\text{meg}}} \langle k|\hat{P}_{\text{meg}}|k\rangle = d_{\text{meg}} \tag{2.13}$$

állapotösszeg az E energiájú mikroállapotok száma. Ha a test térfogata adott, és benne a részecskék száma is adott, (és a részecskék nem alakulnak át egymásba), akkor a megengedett állapotok alterének dimenziója, azaz a független mikroállapotok száma általában függ a rendszer állandó E energiájának, részecskéi N számának és V térfogatának az értékétől: $Z_{\text{mikrokan.}} = d_{\text{meg}}(E, N, V)$. A zárt rendszer entrópiája, a mikrokanonikus entrópia:

$$\begin{aligned} S_{\text{mikrokan.}}(E,N,V) &= -k_B \text{Tr}(\hat{\mathcal{R}}_{\text{mikrokan.}} \ln \hat{\mathcal{R}}_{\text{mikrokan.}}) = -k_B \text{Tr}\Big(\hat{P}_{\text{meg}} e^{\alpha} \ln e^{-\alpha}\Big) \\ &= k_B \alpha \text{Tr}\Big(\hat{P}_{\text{meg}} e^{\alpha}\Big) = k_B \alpha \\ &= k_B \ln Z_{\text{mikrokan.}} = k_B \ln d_{\text{meg}}(E,N,V). \end{aligned} \tag{2.14}$$

A mikrokanonikus entrópia tehát a megengedett mikroállapotok számának logaritmusával arányos.

A valóságos rendszerek általában csak közelítőleg tekinthetők zártnak, ami azt jelenti, hogy energiájuk $[E, E + \Delta E]$ intervallumba esik, amelynek ΔE szélessége kicsi: $\Delta E \ll E$. Zárt makroszkopikus rendszer esetén a mikroállapotok száma közelítőleg kifejezhető a rendszer állapotsűrűségének segítségével:

$$Z_{\text{mikrokan.}} = d_{\text{meg}}(E,N,V) \approx g(E,N,V)\Delta E \approx e^{\frac{1}{k_B} S_{\text{mikrokan.}}(E,N,V)}. \tag{2.15}$$

Itt az állapotsűrűség általában a térfogatnak és a részecskeszámnak is függvénye.

2.3 Termikus egyensúly. Kanonikus sokaság

2.3.1 A kanonikus állapotösszeg

Tegyük fel, hogy olyan fizikai rendszert vizsgálunk, amely a környezetével rendezetlen kölcsönhatásban áll, amelynek révén a test a környezetével csak energiát tud cserélni. Ezen pontosan azt értjük, hogy a test energiája az egyetlen olyan fizikai mennyiség, amelynek várható értékét a környezettel való kölcsönhatás állítja be. Ekkor az előítéletmentes becslés elvét a

$$\text{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{H}) = E \tag{2.16}$$

mellékfeltétel mellett kell alkalmazni. Az eredmény az ún. **kanonikus sűrűség-operátor:**

$$\hat{\mathcal{R}}_{\text{kan.}} = \hat{P}_{\text{meg}} e^{\alpha - \beta \hat{H}}, \tag{2.17}$$

ahol az egyetlen λ Lagrange-multiplikátort hagyományosan β-val jelöltük és α-t a **kanonikus állapotösszeg** határozza meg:

$$e^{\alpha} = Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V) = \text{Tr}\Big(\hat{P}_{\text{meg}} e^{-\beta \hat{H}}\Big) = \sum_{\{|k\rangle | N, V\}} e^{-\beta E_k}, \tag{2.18}$$

ahol a megengedett állapotokat az összes olyan $|k\rangle$ állapot jelenti, amelyekben a részecskeszám és a térfogat az adott N ill. V, és ahol a rendszer energiáját a $|k\rangle$ állapotban $E_k = \langle k|\hat{H}|k\rangle$ jelöli. (Most is olyan bázist választottunk, amelyben a sűrűség-operátor diagonális.) **A kanonikus sokaságban tehát minden olyan mikroállapot betöltési valószínűsége azonos, amelynek energiája $E_k = E'$, ez a betöltési valószínűség**

$$(\mathcal{R})_{k,k} = \frac{1}{Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V)} e^{-\beta E'}, \tag{2.19}$$

ami az ún. $e^{-\beta E'}$ Boltzmann-faktorral arányos. Válasszunk a mikroállapotok jellemzésére a fizikai mennyiségekből teljes rendszert úgy, hogy az energia is szerepeljen ezen fizikai mennyiségek között. Ekkor a kanonikus állapotösszeg és az egyes energiaszintekhez tartozó mikrokanonikus állapotösszeg alábbi kapcsolatát kapjuk:

$$Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V) = \sum_{E'} e^{-\beta E'} d_{\text{meg}}(E'; N, V). \tag{2.20}$$

2.3.2 A mikrokanonikus és a kanonikus állapotösszeg kapcsolata

A diszkrét energiaszinteket folytonos spektrummal helyettesítve, az állapotösszeg az állapotsűrűség segítségével a

$$Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V) = \int_{E_0}^{\infty} dE' g(E'; N, V) e^{-\beta E'} \tag{2.21}$$

alakot ölti. A matematikusok ezt az összefüggést úgy olvassák, hogy a jobb oldal a $g(E'; ...)$ állapotsűrűség-függvényből transzformáció révén előállítja a $Z_{\text{kan.}}(\beta; ...)$ függvényt, és a transzformációt **Laplace-transzformációnak** nevezik. Mivel folytonos energiaspektrum esetén a mikrokanonikus állapotösszeg $d_{\text{meg}}(E'; N, V) \propto g(E'; N, V)$, ezért úgy vehetjük, hogy **a kanonikus állapotösszeg a mikrokanonikus állapotösszeg Laplace-transzformáltja.**

2.3.3 Energia szerinti eloszlás

Annak a valószínűsége, hogy a környezetével termikus egyensúlyban lévő testet olyan mikroállapotban találjuk, hogy energiája az $(E', E' + dE')$ intervallumba esik,

$$P(E'; N, V) dE' = \frac{1}{Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V)} e^{-\beta E'} \cdot g(E'; N, V) dE' \tag{2.22}$$

A test $(E', E' + dE')$ energiaintervallumban történő megtalálásának a valószínűsége tehát az E' energiájú mikroállapotok betöltési valószínűségének és az $(E', E' + dE')$ intervallumba eső energiájú mikroállapotok számának a szorzata. Az állapotsűrűség az energiának többnyire szigorúan monoton növekvő függvénye. Ekkor a $P(E'; ...)$ függvénynek éles maximuma van, mert a nagyon meredeken, szigorúan monoton növekvő $g(E';...)$ állapotsűrűség-függvénynek és az exponenciálisan csökkenő betöltési valószínűségnek a szorzata. A maximum szükséges feltétele:

$$\partial_{E'} P(E';...) \propto (-\beta + \partial_{E'} \ln g(E',...))\, g(E';...)e^{-\beta E'} = 0, \tag{2.23}$$

azaz a β Lagrange-multiplikátor jelentése nem más, mint az állapotsűrűség logaritmusa deriváltjának értéke a szélsőérték $E' = E^*$ helyén

$$\beta(E^*; N, V) = \partial_{E'} \ln g(E'; N, V)\Big|_{E'=E^*}. \tag{2.24}$$

Definíció szerint a

$$T(E^*; N, V) = \frac{1}{k_B \beta(E^*; N, V)} \tag{2.25}$$

mennyiséget a test hőmérsékletének nevezzük. A hőmérséklet reciproka tehát lényegében az állapotsűrűség logaritmusának az energia szerinti első deriváltja a termikus egyensúlyban levő test legvalószínűbb energiájánál.

A maximum elégséges feltétele a

$$-b \equiv \partial^2_{E'} P(E';...)\Big|_{E'=E^*} < 0 \tag{2.26}$$

egyenlőtlenség teljesülése, azaz hogy

$$\begin{aligned} &\left[\partial^2_{E'} \ln g(E';...) + (-\beta + \partial_{E'} \ln g(E';...))\right]\Big|_{E'=E^*} < 0, \\ &\partial^2_{E'} \ln g(E';...)\Big|_{E'=E^*} < 0 \end{aligned} \tag{2.27}$$

A környezetünkben előforduló makroszkopikus testek állapotsűrűsége általában $g(E';...) \propto (E')^{s'}$, ahol s' a test szabadsági fokai számának nagyságrendjébe eső szám. Ezért a $P(E';...)$ függvénynek általában nagyon éles maximuma van. Ilyenkor a következő becsléseket tehetjük:

1. A test E átlagenergiája közelítőleg a legvalószínűbb energiaérték, azaz

$$E \approx E^* = \frac{s'}{\beta}. \tag{2.28}$$

2. Ezért a test hőmérséklete lényegében az átlagenergiája osztva a szabadsági fokainak számával, azaz az egy szabadsági fokra jutó energia:

$$k_B T = \frac{1}{\beta} \approx \frac{E}{s'}. \tag{2.29}$$

3. A test energia szerinti eloszlása normális eloszlás. Jó közelítés ugyanis, hogy a nagyon „csúcsos” $P(E';...)$ függvény logaritmusát fejtjük sorba a legvalószínűbb $E' = E^*$ energia körül:

$$\ln P(E';...) \approx \ln P(E^*;...) + \frac{1}{2}(-b)(E' - E^*)^2 + \mathcal{O}((E' - E^*)^3), \tag{2.30}$$

azaz

$$P(E';...) \approx P(E^*;...)e^{-\frac{1}{2}b(E'-E^*)^2} \tag{2.31}$$

ahol $b > 0$.

2.3.4 A szabadenergia

A kanonikus állapotösszeg negatív logaritmusával szokás értelmezni a test $F(T;N,V)$ **szabadenergiáját,** mint

$$F(T;N,V) \equiv -k_B T \ln Z_{\mathrm{kan.}}(T;N,V). \tag{2.32}$$

Itt a β változóról áttértünk a T hőmérsékletre, mint változóra. A test energiájának várható értéke

$$\begin{aligned} E(T;N,V) &= \int_{E_0}^{\infty} dE'\; E' P(E';N,V) = \frac{1}{Z_{\mathrm{kan.}}(\beta;N,V)} \int_{E_0}^{\infty} dE'\; E' g(E';N,V) e^{-\beta E'} \\ &= -\partial_\beta \ln Z_{\mathrm{kan.}}(\beta;N,V) \end{aligned} \tag{2.33}$$

alakban közvetlenül meghatározható a kanonikus állapotösszegből, ill. a szabadenergiából

$$\begin{aligned} E &= \partial_\beta[\beta F(T;N,V)] = F(T;N,V) - \frac{1}{k_B T} k_B T^2 \partial_T F(T;N,V) \\ &= F(T;N,V) - T\partial_T F(T;N,V) \end{aligned} \tag{2.34}$$

alakban. A test entrópiája

$$S(E;N,V) = -k_B(-\ln Z_{\mathrm{kan.}} - \beta E) = \frac{-F(T(E;N,V);N,V) + E}{T(E;N,V)}, \tag{2.35}$$

ahol a $T = T(E;N,V)$ függvényt a (2.33) egyenlettel adott $E = E(T;N,V)$ függvény T változóban történő invertálásával kell meghatározni. Ezt az egyenletet átrendezhetjük az alábbi alakba:

$$F(T(E;N,V);N,V) = E - T(E;N,V)S(E;N,V). \tag{2.36}$$

Ezt az egyenletet összehasonlítva az (2.34) egyenlettel, észrevehetjük, hogy az entrópiát is megkaphatjuk a szabadenergiából deriválással:

$$S(E;N,V) = -\partial_T F(T;N,V) \tag{2.37}$$

ahol a jobb oldalon a hőmérsékletet a test energiájának függvényeként kell tekinteni: $T = T(E;N,V)$.

2.3.5 Az energia ingadozása

Feltehetjük végezetül azt a kérdést is, hogy mekkora **a test normális eloszlás szerint, véletlenszerűen ingadozó E' energiájának az E várható érték körüli négyzetes szórása:**

$$\begin{aligned} \Delta^2 E &= \int_{E_0}^{\infty} dE'(E'-E)^2 P(E';...) = \int_{E_0}^{\infty} dE' E'^{\,2} P(E';...) - E^2 \\ &= \frac{1}{Z_{\mathrm{kan.}}(\beta;N,V)} \partial_\beta^2 Z_{\mathrm{kan.}}(\beta;N,V) - \Big(\partial_\beta \ln Z_{\mathrm{kan.}}(\beta;N,V)\Big)^2 \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z_{\text{kan.}}(\beta;N,V)}\partial_\beta\Big(Z_{\text{kan.}}(\beta;N,V)\partial_\beta \ln Z_{\text{kan.}}(\beta;N,V)\Big) - E^2 \\
&= \Big(\partial_\beta \ln Z_{\text{kan.}}(\beta;N,V)\Big)^2 + \partial_\beta^2 \ln Z_{\text{kan.}}(\beta;N,V) - E^2 \\
&= \partial_\beta^2 \ln Z_{\text{kan.}}(\beta;N,V) \\
&= -\partial_\beta E(\beta;N,V) = k_B T^2 \partial_T E(T;N,V) \\
&\equiv k_B T^2 C_V(T;N,V), \qquad (2.38)
\end{aligned}
$$

ahol

$$C_V(T;N,V) = \partial_T E(T;N,V), \qquad (2.39)$$

azaz $C_V dT$ a termikus egyensúlyban levő test energiájának dT hőmérsékletváltozásra bekövetkező megváltozása állandó N részecskeszám és V térfogat esetén, az ún. **állandó térfogati hőkapacitás. Az energia szórásnégyzetét tehát az állandó térfogati hőkapacitás határozza meg.**

Ezzel az eredménnyel kapcsolatban fontos még az alábbiakat megjegyezni. Az energia szórásnégyzete másrészről

$$\Delta^2 E = \frac{1}{2b}, \qquad (2.40)$$

mint a $P(E';...)$ normális eloszláshoz tartozó szórásnégyzet. Mivel az energia szerinti eloszlás maximuma létezésének elégséges feltétele $b > 0$, azért a test és a környezete közötti **termikus egyensúly elégséges feltétele az, hogy a test állandó térfogati hőkapacitása pozitív legyen,**

$$C_V(T;N,V) = \partial_T E(T;N,V) > 0. \qquad (2.41)$$

Egyébként a test nem kerülhet termikus egyensúlyba a környezetével.

2.4 A hő- és részecsketartállyal egyensúlyban levő test. A makrokanonikus sokaság

2.4.1 A makrokanonikus állapotösszeg

Vizsgáljunk olyan testet, amely a környezetével energiát és részecskéket tud cserélni, azaz amikor a környezettel való kölcsönhatás állítja be a test véletlenszerűen ingadozó E' energiájának E és részecskéi ugyancsak véletlenszerűen ingadozó $\mathcal{N}$ számának N várható értékét. Ekkor az előítéletmentes becslést a

$$\mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{H}_{\mathcal{N}}) = E, \qquad \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}\hat{\mathcal{N}}) = N \qquad (2.42)$$

mellékfeltételekkel kell elvégezni, ahol $\hat{H}_{\mathcal{N}}$ az $\mathcal{N}$ részecskés rendszer Hamilton-operátora, $\hat{\mathcal{N}}$ pedig a részecskeszám operátora. Az előítéletmentes becslés alapján az

$$\hat{\mathcal{R}}_{\text{makrokan.}} = \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V)} e^{-\beta(\hat{H}_{\mathcal{N}} - \mu\hat{\mathcal{N}})}, \qquad (2.43)$$

úgynevezett **makrokanonikus sűrűség-operátort** kapjuk, mint azt a becsült sűrűség-operátort, amelyik az adott mellékfeltételek mellett maximalizálja az entrópiát. A Lagrange-multiplikátorok bevezetésekor a λ_1 és λ_2 választás helyett a szokásosabb $\lambda_1 = \beta$, $\lambda_2 = -\beta\mu$ választással éltünk. A makrokanonikus állapotösszeg

$$Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V) = \text{Tr}e^{-\beta(\hat{H}_{\mathcal{N}}-\mu\hat{\mathcal{N}})} = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} e^{\beta\mu\mathcal{N}} \sum_{\{|\mathcal{N},E'_{\mathcal{N}},r\rangle|V\}} e^{-\beta E'_{\mathcal{N}}} \tag{2.44}$$

ahol a spúr kiterjed az összes, rögzített V térfogathoz tartozó, adott $\mathcal{N}$ részecskeszámmal jellemzett $|\mathcal{N},E'_{\mathcal{N}},r\rangle$ mikroállapotra, ahol r jelöli a részecskeszám és az energia mellett a bázis megadásához szükséges további kvantumszámokat (az $\mathcal{N}$ részecskés rendszer $\hat{H}_{\mathcal{N}}$ Hamilton-operátorával felcserélhető további fizikai mennyiségeket), és $\mathcal{N}$ felveheti a $\mathcal{N} = 0,1,2,\ldots$ nem negatív egész értékeket.

2.4.2 A makrokanonikus és a kanonikus állapotösszeg kapcsolata

Ha a diszkrét energiaspektrumot folytonossal közelítjük, akkor közelítőleg írhatjuk, hogy a makrokanonikus állapotösszeg

$$Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} \int_{E_{\mathcal{N}\ 0}}^{\infty} dE' g(E',\mathcal{N};V) e^{-\beta E'} \tag{2.45}$$

alakú, ahol $g(E',\mathcal{N};V)$ az E' energiájú, $\mathcal{N}$ részecskés rendszer állapotsűrűsége, amelyből a részecskeazonosság miatti $\mathcal{N}!$-sal történő osztást explicit módon leválasztottuk. Ilymódon nyilvánvaló a makrokanonikus állapotösszeg és az egyes $\mathcal{N}$ részecskeszámokhoz tartozó kanonikus állapotösszegek kapcsolata:

$$Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} e^{\beta\mu\mathcal{N}} Z_{\text{kan.}}(\beta;\mathcal{N},V). \tag{2.46}$$

2.4.3 Energia és részecskeszám szerinti eloszlás

A makrokanonikus statisztikus operátor szerkezete alapján mondhatjuk, hogy annak a valószínűsége, hogy a V térfogatú test energiája a $[E', E'+dE']$ intervallumba essen, részecskéinek száma pedig $\mathcal{N}$ legyen,

$$P(E',\mathcal{N};V)dE' = \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V)} e^{-\ln\mathcal{N}!+\beta\mu\mathcal{N}-\beta E'} g(E',\mathcal{N};V)dE'. \tag{2.47}$$

Ennek a valószínűségnek általában éles maximuma van úgy az energia, mint a részecskeszám függvényében. Az energia függvényében a maximum létezését adott részecskeszám esetén már a kanonikus sokaság példáján megértettük. A részecskeszám függvényében általában azért jelentkezik maximum, mert az $\mathcal{N}$ függvényében az $e^{\beta\mu\mathcal{N}} g(E',\mathcal{N};V)$ tényező szigorúan monoton nő, míg a $\frac{1}{\mathcal{N}!}$ tényező szigorúan monoton csökken, és gyorsabb ütemben. A szélsőérték szükséges feltételei:

$$\begin{aligned}
\Big(-\beta + \partial_{E'}\ln g(E',\mathcal{N};V)\Big) P(E',\mathcal{N};V)\Big|_{E'=E^*,\mathcal{N}=\mathcal{N}^*} &= 0,\\
\Big(-\ln\mathcal{N} + \beta\mu\Big) P(E',\mathcal{N};V)\Big|_{E'=E^*,\mathcal{N}=\mathcal{N}^*} &= 0.
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Itt feltettük, hogy $\mathcal{N}^* \gg 1$, és ezért $\mathcal{N} = \mathcal{N}^*$ közelében $\ln \mathcal{N}! \approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N}$ jó közelítés, és felhasználtuk, hogy általában $\ln g \propto s' \ln E' \approx 3\mathcal{N} \ln E'$ miatt $\partial_{\mathcal{N}} \ln g = \mathcal{O}(1)$, ami elhanyagolható az $\mathcal{O}(\ln \mathcal{N})$ tag mellett. Így

$$\begin{aligned} \beta &= \partial_{E'} \ln g(E', \mathcal{N}; V)\Big)\Big|_{E'=E^*, \mathcal{N}=\mathcal{N}^*}, \\ -\ln \mathcal{N}^* + \beta\mu &= 0, \end{aligned} \tag{2.49}$$

ahonnan a $\beta = \frac{1}{k_B T}$ inverz hőmérséklet jelentése megmarad változatlanul, mint a test állapotsűrűsége logaritmusának energia szerinti első deriváltja a legvalószínűbb energia és részecskeszám értékeknél. A μ paraméter pedig, amelyet **kémiai potenciálnak** neveznek, a legvalószínűbb részecskeszámot határozza meg az

$$\mathcal{N}^* \approx e^{\beta\mu} \tag{2.50}$$

összefüggés alapján. Ha az állapotsűrűség logaritmusának energia szerinti második deriváltja a szélsőérték helyén negatív, akkor az energia függvényében maximumot találunk. Azt is látjuk, hogy

$$\partial_{\mathcal{N}} P(E', \mathcal{N}; V)\Big|_{E'=E^*, \mathcal{N}=\mathcal{N}^*} \approx -\frac{1}{\mathcal{N}^*} P(E^*, \mathcal{N}^*; V) < 0, \tag{2.51}$$

úgyhogy a részecskeszám függvényében is maximumot találunk. Mivel mindkét változóban éles a maximum a legtöbb makroszkopikus test esetén, amelyekre $g(E', \mathcal{N}) \propto (E')^{\mathcal{O}(\mathcal{N})}$, azért a $W(\mathcal{N}) \equiv \int P(E', \mathcal{N}) dE'$ részecskeszám szerinti és a $W(E)dE \equiv \sum_{\mathcal{N}} P(E', \mathcal{N}) dE'$ energia szerinti eloszlás is normális eloszlással közelíthető:

$$\ln W(\mathcal{N}) \approx \ln W(\mathcal{N}^*) - \frac{1}{2} b_N (\mathcal{N} - \mathcal{N}^*)^2, \qquad \ln W(E') \approx \ln W(E^*) - \frac{1}{2} b_E (E' - E^*)^2 \tag{2.52}$$

ahol $b_N > 0$ és $b_E > 0$ a statisztikus egyensúly elégséges feltételei. (Az ellentétes előjel azt jelentené, hogy valamelyik paraméter tekintetében az eloszlásnak nincsen maximuma.)

2.4.4 A termodinamikai potenciál

A makrokanonikus állapotösszeg negatív logaritmusával szokás értelmezni az $\Omega(T, \mu; V)$ termodinamikai potenciált:

$$\Omega(T, \mu; V) = -k_B T \ln Z_{\text{makrokan.}}(T, \mu; V). \tag{2.53}$$

Könnyen észrevehetjük, hogy a test átlagos részecskeszáma és energiája

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}(T, \mu; V)} \partial_{\beta\mu} Z_{\text{makrokan.}}(\beta, \mu; V) = k_B T \partial_\mu \ln Z_{\text{makrokan.}}(T, \mu; V) \\ &= -T \partial_\mu \frac{\Omega(T, \mu; V)}{T} = -\partial_\mu \Omega(T, \mu; V), \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
E &= -\frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}(T,\mu;V)}\partial_\beta Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V)+\mu N \\
&= -\partial_\beta \ln Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V)+\mu N \\
&= k_B T^2 \partial_T \ln Z_{\text{makrokan.}}(T,\mu;V)+\mu N \\
&= -T^2\partial_T \frac{\Omega(T,\mu;V)}{T}+\mu N \\
&= \Omega(T,\mu;V)-T\partial_T\Omega(T,\mu;V)-\mu\partial_\mu\Omega(T,\mu;V),
\end{aligned} \tag{2.54}
$$

alakban megkapható a termodinamikai potenciál egyszeri parciális deriválásával, mint a $(T,\mu;V)$ változók függvénye. Ezek a mellékfeltételek feloldhatók, és eredményül megkapjuk a $T=T(E,N;V)$ és $\mu=\mu(E,N;V)$ függvényeket.

A makrokanonikus sűrűség-operátor segítségével értelmezett entrópia

$$
\begin{aligned}
S_{\text{makrokan.}}(E,N;V) &= -k_B(-\ln Z_{\text{makrokan.}}-\beta E+\beta\mu N) \\
&= \frac{-\Omega(T,\mu;V)+E-\mu N}{T},
\end{aligned} \tag{2.55}
$$

ahol a jobb oldalon be kell helyettesíteni a $T=T(E,N;V)$ és $\mu=\mu(E,N;V)$ függvényeket. Az entrópiára kapott összefüggést átrendezve,

$$
E=\Omega+TS+\mu N \tag{2.56}
$$

adódik, amelyet az energiának a termodinamikai potenciállal történő közvetlen kifejezésével összehasonlítva leolvashatjuk, hogy

$$
S=-\partial_T\Omega(T,\mu;V), \qquad N=-\partial_\mu\Omega(T,\mu;V). \tag{2.57}
$$

2.4.5 A részecskeszám ingadozása

A részecskeszám szórásnégyzetére a

$$
\begin{aligned}
\Delta^2 N &= \sum_{\mathcal{N}}(\mathcal{N}-N)^2 W(\mathcal{N}) = \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}}\partial^2_{\beta\mu} Z_{\text{makrokan.}} - N^2 \\
&= \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}}\partial_{\beta\mu}\Big(Z_{\text{makrokan.}}\partial_{\beta\mu}\ln Z_{\text{makrokan.}}\Big)-N^2 \\
&= \Big(\partial_{\beta\mu}\ln Z_{\text{makrokan.}}\Big)^2+\partial^2_{\beta\mu}\ln Z_{\text{makrokan.}}-N^2 \\
&= \partial^2_{\beta\mu}\ln Z_{\text{makrokan.}} = k_B T\partial_\mu\Big(-\partial_\mu\Omega(T,\mu;V)\Big) \\
&= k_B T\partial_\mu N(T,\mu;V).
\end{aligned} \tag{2.58}
$$

Itt a $-\lambda_2=\beta\mu$ változó szerint deriváltunk. A részecskeszám szórásnégyzete tehát a részecskeszám kémiai potenciál szerinti, állandó hőmérséklet és térfogat mellett vett első deriváltjával arányos. Mivel másrészről $\Delta^2 N \approx \frac{1}{2b_N}$, ezért a $b_N>0$ feltétel egyúttal azt is jelenti, hogy a részecsketartállyal kialakuló egyensúly elégséges feltétele a $\partial_\mu N(T,\mu;V)>0$ egyenlőtlenség.

2.5 Az ekvipartíció törvénye

Végezetül lássuk be, hogy **a statisztikus egyensúlyban levő klasszikus fizikai rendszerben érvényes az energia ekvipartíciójának törvénye. Ez azt mondja ki, hogy termikus egyensúlyban a test energiája egyenletesen oszlik el a test szabadsági fokain, ha azok kvadratikusak és a test klasszikus fizikai rendszernek tekinthető.**

Tegyük fel, hogy a test Hamilton-operátora az általános koordináták $\hat{q}_j$ ($j = 1, 2, \ldots, s$) operátorainak és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusok $\hat{p}_j$ operátorainak kvadratikus kifejezése:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{s} [A_j \hat{p}_j^2 + B_j \hat{q}_j^2]. \tag{2.59}$$

Ekkor az alábbi kanonikus várható értékek adódnak

$$\mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}_{\mathrm{kan.}} \hat{p}_j^2) = -\frac{1}{\beta Z_{\mathrm{kan.}}} \partial_{A_j} Z_{\mathrm{kan.}}, \qquad \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}_{\mathrm{kan.}} \hat{q}_j^2) = -\frac{1}{\beta Z_{\mathrm{kan.}}} \partial_{B_j} Z_{\mathrm{kan.}}. \tag{2.60}$$

Ezek segítségével az energia várható értéke:

$$E \;=\; \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}_{\mathrm{kan.}} \hat{H}) = -\frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^{s} [A_j \partial_{A_j} + B_j \partial_{B_j}] \ln Z_{\mathrm{kan.}}. \tag{2.61}$$

Mivel az általános koordináták és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusok operátorai a

$$[\hat{q}_j, \hat{q}_{j'}] = [\hat{p}_j, \hat{p}_{j'}] = 0, \qquad [\hat{q}_j, \hat{p}_{j'}] = i\hbar \delta_{j,j'} \tag{2.62}$$

Heisenberg-féle csererelációknak tesznek eleget, a kvadratikus Hamilton-operátor s darab olyan lineáris harmonikus oszcillátor

$$\hat{h}_j = A_j \hat{p}_j^2 + B_j \hat{q}_j^2 \tag{2.63}$$

Hamilton-operátorának az összege, amelyek tömege $m_j = \frac{1}{2A_j}$, körfrekvenciája pedig $\omega_j = \sqrt{\frac{2B_j}{m_j}} = 2\sqrt{B_j A_j}$. A test kanonikus állapotösszege az egyes lineáris harmonikus oszcillátorok

$$z_j = \mathrm{Tr}_j (e^{-\beta \hat{h}_j}) \tag{2.64}$$

állapotösszegeinek szorzata:

$$Z = \prod_{j=1}^{s} z_j. \tag{2.65}$$

Mivel a lineáris harmonikus oszcillátor energiasajátállapotai

$$\epsilon_{j\ n_j} = \hbar \omega_j (n_j + \frac{1}{2}) \tag{2.66}$$

energiákhoz tartoznak, azért

$$\begin{aligned} z_j &= \mathrm{Tr}_j(e^{-\beta\hat{h}_j}) = \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_j(n_j+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}} \\ &= \frac{1}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j}} = \frac{1}{2\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}. \end{aligned} \tag{2.67}$$

Innen

$$\begin{aligned} A_j\partial_{A_j}\ln z_j &= \frac{A_j}{z_j}\partial_{\omega_j} z_j \; \partial_{A_j}\omega_j = -\frac{A_j\cosh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}{2z_j\sinh^2(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}\frac{1}{2}\beta\hbar\sqrt{B_j}A_j^{-\frac{1}{2}} \\ &= -\frac{\beta\hbar\omega_j}{4}\frac{\cosh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)} \longrightarrow -\frac{1}{2}, \quad \text{ha} \;\; \hbar\to 0, \end{aligned} \tag{2.68}$$

és hasonlóan

$$\begin{aligned} B_j\partial_{B_j}\ln z_j &= \frac{B_j}{z_j}\partial_{\omega_j} z_j \; \partial_{B_j}\omega_j = -\frac{B_j\cosh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}{2z_j\sinh^2(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}\frac{1}{2}\beta\hbar\sqrt{A_j}B_j^{-\frac{1}{2}} \\ &= -\frac{\beta\hbar\omega_j}{4}\frac{\cosh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)} \longrightarrow -\frac{1}{2}, \quad \text{ha} \;\; \hbar\to 0. \end{aligned} \tag{2.69}$$

Innen látjuk, hogy a test minden kvadratikus szabadsági foka azonos alakú kifejezéssel járul hozzá a test átlagenergiájához:

$$E = -\frac{1}{\beta}\sum_{j=1}^{s}\Big(-\frac{\beta\hbar\omega_j}{4}\frac{\cosh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)} - \frac{\beta\hbar\omega_j}{4}\frac{\cosh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j)}\Big), \tag{2.70}$$

és ezek a járulékok külön-külön mind az $\frac{1}{2}k_BT$ értékhez tartanak a $\hbar\to 0$ klasszikus határesetben:

$$E = \sum_{j=1}^{s}\Big(\frac{1}{2}k_BT + \frac{1}{2}k_BT\Big) = 2s\;\frac{1}{2}k_BT \tag{2.71}$$

Minden klasszikus, kvadratikus szabadsági fokra tehát átlagosan $\frac{1}{2}k_BT$ energia jut a termikus egyensúlyban levő testben.

3 AZ IDEÁLIS GÁZ

Ebben a fejezetben vizsgáljuk meg, hogy milyen összefüggések jellemzik az ideális gázt statisztikus egyensúlyban. Egy testet általánosságban **ideális gáznak** nevezünk, ha a testet adott V térfogatban elhelyezkedő, egymással kölcsön nem ható részecskék rendszerének lehet tekinteni. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a gázt azonos részecskék alkotják. Tegyük fel továbbá, hogy a gáz részecskéinek állapotát a $\vec{p}$ impulzusukkal és spinjüknek egy tetszőlegesen választott z-tengelyre vett s_z vetületével lehet egyértelműen jellemezni. Ha nincsen jelen külső mágneses tér, akkor a részecskék $\epsilon(\vec{p})$ energiája csak a részecskék impulzusától függ. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel azt is, hogy a test L oldalélű kocka, azaz $V = L^3$.

Ugyancsak feltesszük azt is, hogy a gáz, mint egész, nyugalomban van, azaz a teljes impulzusa és a teljes impulzusmomentuma zérus. Ezért a gáz energiája a gáz ún. **belső energiája.**

3.1 Az ideális gáz mikroállapotai

3.1.1 Egy-részecskés állapotok és állapotsűrűség

A kvantummechanika szerint a részecskék impulzusa véges térfogatban diszkrét értékeket vesz fel. Az L oldalélű, kockaalakú tartományban a részecskék minden p_i $(i = x, y, z)$ impulzuskomponense csak olyan diszkrét értéket vehet fel, ami az adott irányú oldalélre $\nu_i = 0, 1, \ldots$ egész számszor felmérhető $\frac{1}{2}\lambda_i = \frac{1}{2}(h/p_i)$ félhullámhossznak felel meg:

$$\frac{1}{2}\lambda_i \nu_i = L, \qquad p_i = \frac{h}{2L}\nu_i. \tag{3.1}$$

Ennek megfelelően a gázban az egyes részecskék energiája csak diszkrét $\epsilon_{\nu_x,\nu_y,\nu_z}$ értékeket vehet fel:

$$\epsilon_{\nu_x,\nu_y,\nu_z} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2), \tag{3.2}$$

ahol a ν_x, ν_y és ν_z nem negatív egész számok közül legalább az egyik nagyobb mint nulla. Érdemes észrevenni, hogy $L \to \infty$, azaz nagy térfogatú $(V \to \infty)$ gáz esetén az egy-részecskés állapotok diszkrét spektruma folytonossá válik.

Tekintsünk $\mathcal{N} = 1$ darab részecskét a $V = L^3$ térfogatú, L oldalélű kockában. Azoknak az $\epsilon_{\vec{\nu}}$ energiájú egy-részecskés állapotoknak a száma, amelyek energiája $\epsilon_{\vec{\nu}} \leq \epsilon'$, az olyan egységnyi oldalélű kockák számával egyenlő, amelyek az $R = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}\epsilon'}$ sugarú, origó középpontú gömb pozitív féltengelyekkel határolt nyolcadában helyezkednek el abban a Descartes-féle koordináta-rendszerben, amelynek a tengelyeire a ν_x, ν_y és ν_z értékeket mérjük fel. Ezen állapotok $N_{\leq\epsilon'}$ száma:

$$N_{\leq\epsilon'} = d_s \frac{4R^3\pi}{3 \cdot 8} = \frac{d_s 4(2m\epsilon')^{\frac{3}{2}}\pi L^3}{h^3}, \tag{3.3}$$

ahol d_s a részecske s_z spinvetülete lehetséges értékeinek a száma (azaz az egy-részecskés energiaszintek spinvetület szerinti elfajultsági foka). Innen az egy-részecskés állapotok sűrűsége:

$$g_1(\epsilon') = \frac{dN_{\leq\epsilon'}}{d\epsilon'} = \frac{d_s 6(2m)^{\frac{3}{2}}\pi L^3}{h^3}\epsilon'^{\frac{1}{2}}. \tag{3.4}$$

3.1.2 Az egy-részecskés állapotok betöltési számai

A gáz mikroállapotait úgy adhatjuk meg, hogy megmondjuk, hány részecske található az egyes egy-részecskés állapotokban. **Az azonos részecskékből felépülő testek koordináta-hullámfüggvényére a részecskeazonosság szigorú követelményt ró ki: a hullámfüggvény bármely két részecske felcserélésével szemben szimmetrikus, vagy bármely két részecske felcserélésével szemben antiszimmetrikus.** Ha $x_j \equiv (\vec{r}_j, \sigma_{z\ j})$ jelöli röviden a j-edik részecske helyzetvektorát és spinvetületének változóját, akkor a hullámfüggvénynek a

$$\Psi(x_1, \ldots, x_j, \ldots, x_k, \ldots, x_N) = \pm\Psi(x_1, \ldots, x_k, \ldots, x_j, \ldots, x_N) \tag{3.5}$$

tulajdonságok valamelyikét (+ előjel: szimmetrikus hullámfüggvény; − előjel: antiszimmetrikus hullámfüggvény) kell teljesítenie, bármely (j,k) indexpár esetén. Ez azért van így, mert a hullámfüggvény abszolútértéke négyzetének azonos részecskék felcserélése esetén nem szabad megváltoznia. Ekkor bármely részecskepár cseréje legfeljebb egy $e^{i\alpha}$ (α valós szám) tényezővel való szorzódást eredményezhet. Ugyanezen részecskepár újabb felcserélése azonban vissza kell vezessen az eredeti hullámfüggvényre, tehát $e^{2i\alpha} = 1$, ahonnan az adódik, hogy $e^{i\alpha} = 1$ vagy $= -1$. Itt nem részletezett módon be lehet látni, hogy az azonos részecskékből felépülő test hullámfüggvényének fenti felcserélési szimmetriája a test mikroállapotainak alábbi osztályozását vonja maga után. Legyen $n_{\vec{p},s_z} = n_{\nu_x,\nu_y,\nu_z,s_z} \equiv n_{\vec{\nu},s_z}$ a $\vec{p}$ impulzussal és s_z spinvetülettel rendelkező részecskék száma a gázban, az ún. **betöltési szám.** Az impulzus diszkrét értékeket vesz fel, amelyeket a (ν_x, ν_y, ν_z) nem negatív egész számok meghatároznak meg, és a spinvetület is csak a diszkrét $-s\hbar, -(s-1)\hbar, \ldots, (s-1)\hbar, s\hbar$ értékeket vehet fel, ha a részecskék spinje s. Az összes betöltési szám összege a gáz részecskéinek aktuális számával egyenlő:

$$\sum_{\vec{\nu},s_z} n_{\vec{\nu},s_z} = \mathcal{N}. \tag{3.6}$$

Ha a gáz nem áll részecske-kicserélő kölcsönhatásban a környezetével, akkor a részecskék aktuális száma az állandó N részecskeszám. Ha a környezettel való kölcsönhatástól eltekintünk, akkor a gáz Hamilton-operátora

$$\hat{H}_{\mathcal{N}} = \sum_{\vec{\nu},s_z} \epsilon_{\vec{\nu}} \hat{n}_{\vec{\nu},s_z} \tag{3.7}$$

alakú, ahol $\hat{n}_{\vec{\nu},s_z}$ az $\vec{\nu}$ egész számokkal és s_z spinvetülettel jellemzett egy-részecskés állapotok betöltési számának operátora, amely eleget tesz az

$$[\hat{n}_{\vec{\nu},s_z}, \hat{n}_{\vec{\nu}',s_z'}] = 0 \tag{3.8}$$

csererelációknak. Az egy-részecskés állapotok ennek az operátornak sajátállapotai:

$$\hat{n}_{\vec{\nu},s_z}|n_{\vec{\nu},s_z}\rangle = n_{\vec{\nu},s_z}|n_{\vec{\nu},s_z}\rangle. \tag{3.9}$$

A Hamilton-operátor alakja azt fejezi ki, hogy a részecskék között nincsen kölcsönhatás, ezért a gáz energiája az egyes részecskék energiáinak az összege. Valóban, a gáz tetszőleges állapota egyidejűleg sajátállapota a teljes részecskeszám

$$\hat{\mathcal{N}} = \sum_{\vec{\nu},s_z} \hat{n}_{\vec{\nu},s_z} \tag{3.10}$$

operátorának és a gáz $\hat{H}_{\mathcal{N}}$, Hamilton-operátorának, amelyek egymással is felcserélhetők:

$$[\hat{\mathcal{N}}, \hat{H}_{\mathcal{N}}] = 0. \tag{3.11}$$

A gáz adott $\{n_{\vec{\nu},s_z}\}$ betöltési számokkal jellemzett $|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle$ állapotai a Hamilton-operátor és a részecskeszám-operátor közös sajátvektorai:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathcal{N}}|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle &= \sum_{\vec{\nu},s_z} \epsilon_{\vec{\nu}} n_{\vec{\nu},s_z}|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle = E'_{\mathcal{N}}|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle, \\ \hat{\mathcal{N}}|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle &= \sum_{\vec{\nu},s_z} n_{\vec{\nu},s_z}|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle = \mathcal{N}|\{n_{\vec{\nu},s_z}\}\rangle. \end{aligned} \tag{3.12}$$

További fontos törvény a Természetben, hogy az azonos részecskékből felépülő test hullámfüggvényének szimmetriája attól függ, hogy milyen a részecskék spinje. **Az egész spinű, azaz $s = 0$, 1, 2, stb. spinű részecskéket bozonoknak, a feles spinű, azaz $s = \frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, stb. spinű részecskéket fermionoknak nevezzük. Az azonos bozonok rendszerének hullámfüggvénye szimmetrikus, az azonos fermionok rendszerének hullámfüggvénye pedig antiszimmetrikus.** Meg lehet mutatni, hogy a mikroállapotok fenti jellemzésében ennek az a következménye, hogy **azonos bozonok rendszerében az egy-részecskés állapotok betöltési számai az**

$$n_{\vec{\nu},s_z} = 0, 1, 2, \ldots \tag{3.13}$$

nem negatív egész értékeket, az azonos fermionok rendszerében pedig csak az

$$n_{\vec{\nu},s_z} = 0, 1 \tag{3.14}$$

értékeket vehetik fel. Ez azt jelenti, hogy bozonok esetén bármely egy-részecskés állapotot akárhány részecske is betölthet, ugyanakkor fermionok esetén minden egy-részecskés állapotban legfeljebb csak egy darab részecske tartózkodhat. Az utóbbi állítás az azonos fermionok rendszerére vonatkozó Pauli-elv.

3.2 Az állapotösszegek kiszámításáról

Az állapotösszegek tényleges kiszámításával kezdődik minden statisztikus fizikai feladat. A testre vonatkozó további fizikai kérdésekre a választ az állapotösszegből tudjuk kiolvasni. Az állapotösszegek tényleges kiszámítására általában két lehetőség van. Az egyik az, hogy numerikus úton (tehát számítógép segítségével) végezzük el a test mikroállapotaira történő összegzést. Ez az út elvileg egzakt, legfeljebb a tényleges számolás numerikus hibájától terhes. A másik lehetőség az állapotösszeg analitikus kiszámítása a test állapotsűrűségének meghatározása útján, annak felhasználásával. Ez a módszer közelítő, mert az állapotsűrűség fogalmához úgy jutunk, hogy a test diszkrét energiaspektrumát folytonos spektrummal helyettesítjük. Ha a test térfogata nagy, azaz $V \to \infty$, akkor ez mindig jó közelítés, mert az egy-részecskés állapotok diszkrét spektruma határesetben folytonossá válik. Ennek ellenére a közelítés elromolhat akkor, ha egyetlen diszkrét egy-részecskés energiaszint makroszkopikus járulékot ad az állapotösszeghez, hiszen egyetlen egy-részecskés energiaszintnek null-mértékű halmaz felel meg, ha az állapotösszeget az állapotsűrűséget használva, integrálással határozzuk meg. Ennek tudatában kell legyünk olyan esetben, ha a jelenség, amire vonatkozóan statisztikus fizikai választ szeretnénk kapni, azzal kapcsolatos, hogy a részecskék szeretnek „benépesíteni" egyetlen egy-részecskés állapotot. Az állapotösszegek analitikus kiszámítása mégis hasznos, mert számos összefüggést analitikus alakban megkaphatunk. Ez sokszor jobban segíti a megértést és a fizikai szemléletünket, mint a számítógéppel kapott numerikus eredmények halmaza.

Vizsgáljuk most meg, hogyan tudjuk az ideális gázra vonatkozó legfontosabb, statisztikus egyensúlyi állapotösszegeket meghatározni analitikus úton. A fentiek értelmében az állapotsűrűséget felhasználó eredményeink tulajdonképpen a $V \to \infty$ határesetre, azaz a nagy makroszkopikus térfogatú ideális gáz esetére vonatkoznak. Ennek során különös gondot kell fordítsunk arra, hogy figyelembe vegyük azt a kapcsolatot, amely a kvantummechanika szerint fennáll a részecskék spinje és az egy-részecskés állapotok betöltési számainak lehetséges értékei között. Így tulajdonképpen három esetet fogunk megvizsgálni, amikor a spin és a statisztika kvantummechanika által meghatározott kapcsolatától eltekintünk, és két további esetet amikor azt figyelembe vesszük: a feles spinű részecskék gázának és az egész spinű részecskék gázának esetét. A három eset rendre a klasszikus Boltzmann-gáz, a Fermi-gáz és a Bose-gáz elnevezésre hallgat, a három statisztika pedig rendre a Boltzmann-, a Fermi-Dirac- és a Bose-Einstein-statisztika elnevezésre.

3.3 A klasszikus Boltzmann-gáz

3.3.1 A Boltzmann-gáz állapotsűrűsége

Ha $\mathcal{N}$ részecske található az ideális gázban, akkor ezek együttes energiája

$$E' = \epsilon_1' + \epsilon_2' + \ldots + \epsilon_{\mathcal{N}}' = \frac{h^2}{8mL^2}(\nu_1^2 + \nu_2^2 + \ldots + \nu_{3\mathcal{N}}^2), \tag{3.15}$$

ahol ν_j ($j = 1, 2, \ldots, 3\mathcal{N}$) azok a nem negatív egész számok, amelyekkel az egyes részecskék impulzusa egyes Descartes-komponenseinek diszkrét értékei jellemezhetők az L élhosszúságú, kockaalakú térfogatban. Szerkesszünk most olyan $3\mathcal{N}$-dimenziós Descartes-féle koordinátarendszert, amelynek egyes tengelyeire az ν_j értékeket mérjük fel. Ebben a koordinátarendszerben az ideális gáz mikroállapotainak a pozitív féltengelyek által kifeszített térnyolcadban elképzelt, egységnyi oldalélű kockarács rácspontjai felelnek meg. Az ideális gáz E'-nél nem nagyobb energiájú mikroállapotainak száma annak a gömbnyolcadnak a térfogata ebben a koordinátarendszerben, amelynek középpontja az origóban van és a sugara

$$R = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}E'}. \tag{3.16}$$

Ezért az ideális gáz E'-nél nem nagyobb energiájú mikroállapotainak száma:

$$\begin{aligned}\Sigma(E';\mathcal{N},V) &= d_s^{\mathcal{N}}\frac{2\pi^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}}{\mathcal{N}!\Gamma(\frac{3\mathcal{N}}{2})}\int_0^R dr\ r^{3\mathcal{N}-1} = d_s^{\mathcal{N}}\frac{2\pi^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}}{\mathcal{N}!3\mathcal{N}\Gamma(\frac{3\mathcal{N}}{2})}R^{3\mathcal{N}} \\ &= V^{\mathcal{N}}d_s^{\mathcal{N}}\frac{2\pi^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}}{\mathcal{N}!3\mathcal{N}\Gamma(\frac{3\mathcal{N}}{2})}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}E'^{\ \frac{3\mathcal{N}}{2}}. \end{aligned} \tag{3.17}$$

Itt az $\mathcal{N}!$ a nevezőben a részecskeazonosságot veszi figyelembe, a $d_s^{\mathcal{N}}$ pedig az egyes részecskék véletlenszerű spinbeállásából adódó faktor. Fontos tudatosítanunk, hogy a mikroállapotoknak a fenti módon történő leszámolása során nem voltunk semmilyen tekintettel arra, hogy hány részecske tölt be esetleg azonos egy-részecskés állapotot, és ettől függetlenül az ideális gáz azon egy-részecske-konfigurációit, amelyeket az $\mathcal{N}$ részecske $\mathcal{N}!$ számú permutációjával kapunk, azonosaknak vettük.

Innen az $\mathcal{N}$-részecskés ideális gáz állapotsűrűségére

$$\begin{aligned} g(E';\mathcal{N},V) &= \frac{\partial\Sigma(E';\mathcal{N},V)}{\partial E'} \\ &= V^{\mathcal{N}}d_s^{\mathcal{N}}\frac{2\pi^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}}{\mathcal{N}!3\mathcal{N}\Gamma(\frac{3\mathcal{N}}{2})}\frac{3\mathcal{N}}{2}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}E'^{\ \frac{3\mathcal{N}}{2}-1} \\ &= V^{\mathcal{N}}d_s^{\mathcal{N}}\left(\frac{8\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3\mathcal{N}}{2}}\frac{E'^{\ \frac{3\mathcal{N}}{2}-1}}{\mathcal{N}!\Gamma(\frac{3\mathcal{N}}{2})} \\ &= V^{\mathcal{N}}A^{\mathcal{N}}\frac{E'^{\ \frac{3\mathcal{N}}{2}-1}}{\mathcal{N}!\Gamma(\frac{3\mathcal{N}}{2})} \end{aligned} \tag{3.18}$$

adódik, ahol

$$A = d_s\left(\frac{8\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{3.19}$$

Látjuk, hogy az ideális gáz állapotsűrűsége kvalitatív módon valóban úgy függ az E' energiától és az $\mathcal{N}$ részecskeszámtól, ahogy azt becsléseink során feltettük korábban.

3.3.2 Zárt Boltzmann-gáz

A zárt ideális gáz mikrokanonikus állapotösszege:

$$Z_{\mathrm{mikrokan.}}(E,N,V) \approx g(E;N,V)\Delta E = V^N A^N\frac{E^{\frac{3N}{2}-1}}{N!\Gamma(\frac{3N}{2})}\Delta E, \tag{3.20}$$

és a mikrokanonikus entrópia

$$\begin{aligned}
S_{\mathrm{mikrokan.}}(E,N,V) &= k_B \ln\Big(V^N A^N \frac{E^{\frac{3N}{2}-1}}{N!\Gamma(\frac{3N}{2})}\Big) + \mathrm{const.} \\
&\sim k_B N\Big(\ln V + \frac{3}{2}\ln E - \frac{3}{2}\ln\frac{3N}{2} + \frac{3}{2} - \ln N + 1 + \ln A\Big) \\
&\sim k_B N\Big(\frac{3}{2}\ln u_E - \ln n + \frac{5}{2} + \ln A - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}\Big), \qquad (3.21)
\end{aligned}$$

ahol $u_E = E/N$ és $n = N/V$ rendre a gáz energiasűrűsége, ill. sűrűsége. A $\sim$ jel arra utal, hogy a kifejezés $N \to \infty$ esetén fennálló aszimptotikus alakját vizsgáljuk. Ha elfogadjuk az inverz hőmérsékletnek a kanonikus és makrokanonikus esetben kapott értelmezését most is érvényesnek, akkor

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &\equiv k_B\beta = k_B\partial_E \ln g(E,N,V) = \partial_E S_{\mathrm{mikrokan.}}(E,N,V) \\
&= \frac{3}{2E}k_B N = \frac{3k_B}{2u_E} \qquad (3.22)
\end{aligned}$$

adódik a hőmérséklet és az energiasűrűség kapcsolatára. Innen az ideális gáz energiájára az

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT \qquad (3.23)$$

összefüggés adódik. Az ideális gáz energiája arányos a hőmérsékletével és részecskéinek számával.

Az energia fenti kifejezése az ekvipartíció törvényével összhangban van. Klasszikus ideális gáz minden részecskéjének 3 kvadratikus szabadsági foka van, az ideális gáznak pedig $s = 3N$ kvadratikus szabadsági foka. Az energia ezeken a szabadsági fokokon egyenletesen oszlik el, ha a gáz statisztikus egyensúlyban van. Minden szabadsági fokra $\frac{1}{2}k_BT$ energia jut átlagosan. Ezért az ideális gáz energiája $E = s\frac{1}{2}k_BT = \frac{3}{2}Nk_BT$.

3.3.3 Boltzmann-gáz termikus egyensúlya

Az ideális gáz kanonikus állapotösszege

$$\begin{aligned}
Z_{\mathrm{kan.}}(\beta;N,V) &= \int_0^\infty dE' g(E';N,V)e^{-\beta E'} \\
&= \frac{V^N A^N}{N!\Gamma(\frac{3N}{2})}\int_0^\infty dE\; e^{-\beta E}E^{\frac{3N}{2}-1} \\
&= \frac{V^N A^N}{N!\Gamma(\frac{3N}{2})}\int_0^\infty dE\; e^{-\beta E + [\frac{3N}{2}-1]\ln E}. \qquad (3.24)
\end{aligned}$$

Az energia szerinti improprius integrált az úgynevezett stacionárius ponti módszerrel becsülhetjük meg: az integrandus kitevőjének stacionárius pontja az az E_s energiaérték, amelyre

$$\partial_E(\text{ kitevő })\Big|_{E=E_s} \sim -\beta + \frac{3N}{2E_s} = 0, \qquad (3.25)$$

ahonnan

$$E_s = \frac{3N}{2\beta}, \tag{3.26}$$

továbbá

$$\partial_E^2(\text{ kitevő })\Big|_{E=E_s} \sim -\frac{3N}{2E_s^2} \sim -\frac{\beta}{E_s} \sim -\frac{2\beta^2}{3N}. \tag{3.27}$$

Ezért az integrandus kitevője közelítőleg

$$\begin{aligned} \text{kitevő} &\sim -\beta E_s + \frac{3N}{2}\ln E_s - \frac{2\beta^2}{3N}(E-E_s)^2 + \mathcal{O}(\frac{(E-E_s)^3}{N^2}) \\ &\sim -\frac{3N}{2}\Big(1 - \ln\frac{3N}{2\beta}\Big) - \frac{2\beta^2}{3N}(E-E_s)^2 + \mathcal{O}(\frac{(E-E_s)^3}{N^2}), \end{aligned} \tag{3.28}$$

úgyhogy az integrál közelítőleg:

$$\int_0^\infty dE\ e^{-\beta E_s + [\frac{3N}{2}-1]\ln E_s} \sim \frac{1}{2}\sqrt{\pi\frac{3N}{2\beta^2}}e^{-\frac{3N}{2}\Big(1-\ln\frac{3N}{2\beta}\Big)}\Big(1+\mathcal{O}(\frac{1}{N^2})\Big). \tag{3.29}$$

A kanonikus állapotösszeg tehát

$$\begin{aligned} Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V) &\sim \frac{V^N A^N}{N!\Gamma(\frac{3N}{2})}\frac{1}{2}\sqrt{\pi\frac{3N}{2\beta^2}}e^{-\frac{3N}{2}\Big(1-\ln\frac{3N}{2\beta}\Big)}\Big(1+\mathcal{O}(\frac{1}{N^2})\Big) \\ &\sim \frac{V^N A^N}{N!}\frac{1}{2}\sqrt{\pi\frac{3N}{2\beta^2}}(k_B T)^{\frac{3N}{2}}\Big(1+\mathcal{O}(\frac{1}{N^2})\Big). \end{aligned} \tag{3.30}$$

Az ideális gáz szabadenergiája:

$$\begin{aligned} F(T; N, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{kan.}}(\beta; N, V) \\ &\sim -k_B T[N\ln V + N\ln A - N\ln N + N + \frac{3N}{2}\ln(k_B T) \\ &\quad +\mathcal{O}(\ln N)] \\ &\sim k_B T N[\ln n - \frac{3}{2}\ln(k_B T) - \ln A - 1 + \mathcal{O}(\frac{\ln N}{N})]. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Az ideális gáz energiája:

$$\begin{aligned} E(T; N, V) &= F(T; N, V) - T\partial_T F(T; N, V) \sim T k_B T N \frac{3}{2T} \\ &\sim \frac{3}{2}N k_B T, \end{aligned} \tag{3.32}$$

az entrópiája pedig

$$
\begin{aligned}
S_{\text{kan.}} &= -\partial_T F(T;N,V) \\
&\sim -k_B N[\ln n - \frac{3}{2}\ln(k_B T) - \ln A - 1 + \mathcal{O}(\frac{\ln N}{N})] + \frac{3}{2}k_B N \\
&\sim -k_B N[\ln n - \frac{3}{2}\ln(k_B T) + \frac{5}{2} + \ln A + \mathcal{O}(\frac{\ln N}{N})] \\
&\sim k_B N[\frac{3}{2}\ln u_E - \ln n + \frac{5}{2} + \ln A - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2} + \mathcal{O}(\frac{\ln N}{N})]. \qquad (3.33)
\end{aligned}
$$

Az energiára és az entrópiára kapott összefüggések a részecskeszámban vezető rendben megegyeznek a mikrokanonikus sokaság alapján kapott eredményeinkkel.

3.3.4 Boltzmann-gáz egyensúlya hő- és részecsketartállyal

Nézzük meg végül, hogy a makrokanonikus sokaság alapján történő tárgyalás milyen eredményt ad az ideális gázra. A makrokanonikus állapotösszeg:

$$
\begin{aligned}
Z_{\text{makrokan.}}(\beta,\mu;V) &= \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} e^{\beta\mu\mathcal{N}} Z_{\text{kan.}}(\beta;\mathcal{N},V) \\
&\sim \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} e^{\beta\mu\mathcal{N}} \frac{V^{\mathcal{N}}A^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!}\frac{1}{2}\sqrt{\pi\frac{3\mathcal{N}}{2\beta^2}}[(k_B T)^{\frac{3}{2}}]^{\mathcal{N}}\Big(1+\mathcal{O}(\frac{1}{\mathcal{N}^2})\Big) \\
&\sim \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{N}!}\Big[VAe^{\beta\mu+\frac{\ln\mathcal{N}}{2\mathcal{N}}+\mathcal{O}(\frac{1}{\mathcal{N}^3})}(k_B T)^{\frac{3}{2}}\Big]^{\mathcal{N}} \\
&\sim \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{N}!}\Big[VAe^{\beta\mu}(k_B T)^{\frac{3}{2}}\Big]^{\mathcal{N}} \\
&\sim \exp\Big\{VAe^{\frac{\mu}{k_B T}}(k_B T)^{\frac{3}{2}}\Big\}. \qquad (3.34)
\end{aligned}
$$

Az ideális gáz termodinamikai potenciálja:

$$
\begin{aligned}
\Omega(T,\mu;V) &= -k_B T \ln Z_{\text{makrokan.}}(T,\mu;V) \\
&= -VAe^{\frac{\mu}{k_B T}}(k_B T)^{\frac{5}{2}}, \qquad (3.35)
\end{aligned}
$$

az átlagos részecskeszám μ kémiai potenciál esetén

$$
N(T,\mu;V) = -\partial_\mu \Omega(T,\mu;V) = VAe^{\frac{\mu}{k_B T}}(k_B T)^{\frac{3}{2}} = -\frac{\Omega(T,\mu;V)}{k_B T}, \qquad (3.36)
$$

az ideális gáz makrokanonikus entrópiája

$$
\begin{aligned}
S_{\text{makrokan.}}(T,\mu;V) &= -\partial_T \Omega(T,\mu;V) \\
&\sim \frac{5}{2}k_B VAe^{\frac{\mu}{k_B T}}(k_B T)^{\frac{3}{2}} - \mu k_B VAe^{\frac{\mu}{k_B T}}(k_B T)^{\frac{1}{2}} \\
&\sim -\frac{5}{2T}\Omega(T,\mu;V) - \frac{\mu}{T}N(T,\mu;V), \qquad (3.37)
\end{aligned}
$$

és az ideális gáz energiájának várható értéke:

$$\begin{aligned}
E(T,\mu;V) &= \Omega(T,\mu;V) + TS_{\text{makrokan.}}(T,\mu;V) + \mu N(T,\mu;V) \\
&\sim \Omega(T,\mu;V) - \frac{5}{2}\Omega(T,\mu;V) - \mu N(T,\mu;V) + \mu N(T,\mu;V) \\
&\sim -\frac{3}{2}\Omega(T,\mu;V) \sim \frac{3}{2} V A e^{\frac{\mu}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{5}{2}} \\
&\sim \frac{3}{2} N k_B T. \qquad (3.38)
\end{aligned}$$

Meghatározhatjuk a hőmérsékletet és a kémiai potenciált, mint E és N függvényét:

$$T = \frac{2E}{3Nk_B}, \qquad \mu = k_B T \ln\Big(\frac{n}{A(k_B T)^{\frac{3}{2}}}\Big), \qquad (3.39)$$

ahonnan

$$\frac{\mu}{T} = k_B \ln\Big(\frac{n}{A}\Big) - \frac{3}{2}k_B \ln\frac{2E}{3N} \sim k_B \ln\frac{n}{A} - \frac{3}{2}k_B \ln u_E + \frac{3}{2}k_B \ln\frac{3}{2}. \qquad (3.40)$$

Ezeket visszahelyettesítve, megkapjuk az entrópiát, mint E és N függvényét:

$$\begin{aligned}
S_{\text{makrokan.}} &\sim \frac{Nk_B T + E - \mu N}{T} \\
&= Nk_B + \frac{3}{2}Nk_B - Nk_B \ln\Big(\frac{n}{A}\Big) + \frac{3}{2}Nk_B \ln\frac{2E}{3N} \\
&= \frac{5}{2}Nk_B - Nk_B \ln\frac{n}{A} + \frac{3}{2}Nk_B[\ln u_E - \ln\frac{3}{2}] \\
&= Nk_B\Big(\frac{3}{2}\ln u_E - \ln n + \frac{5}{2} + \ln A - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}\Big). \qquad (3.41)
\end{aligned}$$

3.3.5 Az energia- és a részecskeszám relatív ingadozásai

Érdemes még meghatározni az energia és a részecskeszám relatív szórását mondjuk a kanonikus, és a makrokanonikus esetekben:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta E}{E} &\sim \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{E} \sim \frac{\sqrt{k_B T^2 \partial_T E(T;N,V)}}{E} = \frac{\sqrt{k_B T^2 \frac{3}{2} N k_B}}{\frac{3}{2}Nk_B T} \\
&\sim \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}N}} \sim \mathcal{O}(\frac{1}{\sqrt{N}}), \qquad (3.42)
\end{aligned}$$

és

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{\sqrt{k_B T \partial_\mu N(T,\mu;V)}}{N} \sim \frac{\sqrt{k_B T \frac{N}{k_B T}}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (3.43)$$

3.3.6 Átlagos betöltési számok

Végezetül meghatározhatjuk, hogy mennyi a statisztikus egyensúlyban levő klasszikus ideális gázban **az egy-részecskés állapotok $\bar{n}(\epsilon)$ átlagos betöltési száma.** Ehhez pl. a kanonikus állapotösszegnek

$$Z_{\text{kan.}}(T; N, V) = \frac{1}{N!} z^N(T; V), \quad z(T; V) = \int_0^\infty d\epsilon' g_1(\epsilon') e^{-\beta\epsilon'} \tag{3.44}$$

alakjából érdemes kiindulni, ahol $z(T; V)$ a V térfogatú, egy darab részecskét tartalmazó, a környezetével termikus egyensúlyban levő rendszer kanonikus állapotösszege. Az ideális gáz makrokanonikus állapotösszegének

$$Z_{\text{makrokan.}}(T, \mu; V) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \frac{[z(T; V) e^{\beta\mu}]^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} = \exp\Big(z(T; V) e^{\beta\mu}\Big) \tag{3.45}$$

alakjából a termodinamikai potenciál

$$\Omega(T, \mu; V) = -k_B T z(T; V) e^{\beta\mu} \tag{3.46}$$

alakot ölt, a részecskeszám és az energia pedig rendre:

$$N = -\partial_\mu \Omega(T, \mu; V) = \int_0^\infty d\epsilon' g_1(\epsilon') \frac{N e^{-\beta\epsilon'}}{z(\beta; V)} = \int_0^\infty d\epsilon' g_1(\epsilon') \bar{n}(\epsilon') \tag{3.47}$$

és

$$\begin{aligned} E(T, \mu; V) &= \Omega(T, \mu; V) - T\partial_T \Omega(T, \mu; V) + \mu N \\ &= \Omega - \Phi - \mu N + k_B T^2 e^{\beta\mu} \partial_T z(T; V) + \mu N \\ &= \int_0^\infty d\epsilon' g_1(\epsilon') \frac{N e^{-\beta\epsilon'}}{z(\beta; V)} \epsilon' = \int_0^\infty d\epsilon' g_1(\epsilon') \bar{n}(\epsilon') \epsilon'. \end{aligned} \tag{3.48}$$

Az egymással kölcsön nem ható részecskék gáza részecskeszámának és energiájának fenti alakjából következik, hogy az

$$\bar{n}(\epsilon') = \frac{N e^{-\beta\epsilon'}}{z(\beta; V)} \tag{3.49}$$

mennyiséget az ϵ' energiájú egy-részecskés állapot átlagos betöltési számának kell tekinteni. Ez az ún. **Boltzmann-féle átlagos betöltési szám.**

3.3.7 Termodinamikai határeset. Egyensúlyi statisztikus sokaságok egyenértékűsége

Megkaptuk tehát a statisztikus egyensúlyban levő klasszikus Boltzmann-gázra vonatkozó legfontosabb összefüggéseket rendre akkor, ha a gáz zárt rendszer, ha csak termikus kölcsönhatásban van a környezettel, és ha csak termikus és részecskekicserélő kölcsönhatásban van a környezettel. Eredményeink a nagy, $V \to \infty$ térfogatú ideális gázra vonatkoznak, mert a diszkrét energiaspektrumot folytonossal közelítettük. Az egyik fontos megállapításunk az, hogy végtelen nagy méretű ($N \to \infty$, $V \to \infty$) ideális gáz esetén ezek az összefüggések azonos alakú függvények. Véges részecskeszám esetén azonban különbség van $\mathcal{O}(\frac{\ln N}{N})$ rendben a mikrokanonikus, a kanonikus és a makrokanonikus entrópiák között és ezért a különböző mennyiségek közötti függvénykapcsolatok között is. Nyilván, a diszkrét és a folytonos spektrum közötti eltérés miatt a térfogat végessége esetén is fellépnek térfogatfüggő korrekciók, amelyeket azonban nem határoztunk meg. Látjuk továbbá azt is, hogy az ideális gáz energiájának, ill. részecskeszámának relatív ingadozása statisztikus egyensúly esetén $\mathcal{O}(\frac{1}{\sqrt{N}})$ rendű, azaz nullához tart, ha nagyon nagy a részecskék száma. Gondoljunk bele, hogy makroszkopikus méretű ideális gáz esetén a relatív ingadozások nagyságrendje nagyon kicsi, pl. 1 mólnyi gáz esetén $\mathcal{O}(\frac{1}{\sqrt{N}}) \sim \mathcal{O}(10^{-11})$.

A fentiekhez hasonló kvalitatív állítások nemcsak ideális gázokra érvényesek. **Ha egy véges térfogatú, részecskeszámú, a környezetével termikus kölcsönhatásban álló test esetén létezik az**

$$f(T,n) \;=\; -k_B T \lim_{\{N\to\infty,\ V\to\infty \ | \ n=N/V=\mathrm{const.}\}} \frac{\ln Z_{\mathrm{kan.}}(T;N,V)}{V} \qquad (3.50)$$

szabadenergiasűrűség, mint az $N \to \infty$, $V \to \infty$ határérték, miközben a sűrűség $n = N/V$ állandó értéken van tartva, akkor azt mondjuk, hogy a testnek létezik a termodinamikai határesete. Termodinamikai határesetben a statisztikus egyensúlyi rendszerben az energia- és a részecskeszám relatív ingadozása nullához tart, és ennek fontos következményei vannak:

1. **Termodinamikai határesetben az egyensúlyi sokaságok egyenértékűek.** A statisztikus egyensúlyban levő test jellemzői között a mikrokanonikus, a kanonikus és a makrokanonikus sokaság alapján történő tárgyalás ugyanazokat a függvénykapcsolatokat adja az egymásnak megfelelő mennyiségek közötti összefüggésekre. **Termodinamikai határesetben a test egyetlen entrópia függvénnyel, $S(E,N,V)$, egyetlen energiafüggvénnyel $E(S,N,V)$, stb. jellemezhető. A termodinamikai határesetben a testeknek létezik tehát makroállapotuk, amelyeket a környezeti megvalósítástól függetlenül értelmezett ún. állapothatározókkal $(S,N,V,E,\ldots,T,\mu,\ldots)$ lehet megadni, mert ezen állapothatározók között a környezeti megvalósítástól független függvénykapcsolatok állnak fenn.**

2. Mivel az egyes mikroszkopikus mennyiségeknek a várható értékük körüli relatív ingadozásai termodinamikai határesetben zérushoz tartanak, azért **termodinamikai limeszben a várható értékeket a megfelelő mennyiség egzakt értékével lehet azonosítani.** Ezért lehet tulajdonképpen a mennyiségek makroszkopikusan mérhető értékeit az elméletileg meghatározott sokaságátlagokkal azonosítani.

A termodinamikai határesetben egyértelműen létező $E(S,N,V)$ függvényt belsőenergiának nevezzük, ha a statisztikus egyensúlyban lévő test teljes impulzusa és teljes impulzusmomentuma zérus, azaz ha a vizsgált

test, mint egész nem végez sem haladó, sem forgó mozgást. Ekkor szokás a test energiájának várható értékét E helyett U-val jelölni. Termodinamikai limeszben természetesen a $T = \partial_S U(S,N,V)$ összefüggéssel értelmezett hőmérséklet is egyértelműen meghatározott függvénye az (S,N,V) állapothatározóknak. Mivel értelmezése sem speciális mérési eljáráshoz, sem valamelyik egyensúlyi statisztikus sokasághoz nem kötődik, ezt a hőmérsékletet **abszolút hőmérsékletnek** nevezzük.

3.3.8 A nyomás*

Az alábbiakban használni fogjuk a termodinamikai határesetben egyértelműen értelmezett belsőenergiából, szabadenergiából, ill. termodinamikai potenciálból térfogat szerinti parciális deriválással képzett mennyiséget, az ún. nyomást:

$$p = -\partial_V E(S,N,V) = -\partial_V F(T;N,V) = -\partial_V \Omega(T,\mu;V). \tag{3.51}$$

Ezen mennyiség makroszkopikus fizikai jelentésére és elnevezésének indoklására a kvázisztatikus folyamatok kapcsán kerítünk majd sort. A nyomásnak termodinamikai határesetben a fenti értelmezése általános érvényű, bármely makroszkopikus testre érvényes.

A statisztikus egyensúlyban lévő ideális gázban uralkodó nyomásnak könnyen megtalálhatjuk a mikroszkopikus magyarázatát. A nyomást ekkor úgy értelmezzük, mint a gázt tartalmazó edény falának egységnyi felületére a gáz részecskéi által merőlegesen kifejtett átlagos erőt. Ha a gázban a $\vec{\nu}$ egész számokkal adott diszkrét impulzusú állapot be van töltve, akkor ennek hullámfüggvénye

$$\psi_{\vec{\nu}}(x,y,z;t) = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\nu_x \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(\nu_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(\nu_z \frac{\pi}{L} z\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\vec{\nu}^{\,2} t}. \tag{3.52}$$

Tegyük fel, hogy a pozitív x-tengellyel egyirányú külső normálissal rendelkező felületre gyakorolt nyomást akarjuk meghatározni. Bontsuk ehhez fel a hullámfüggvényt az x-tengely mentén jobbra ill. balra haladó síkhullám szuperpozíciójára:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{\nu}}(x,y,z;t) &= \left(\frac{8}{L^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i}\left(e^{\frac{i}{\hbar}\nu_x\frac{\pi}{L}x} - e^{-\frac{i}{\hbar}\nu_x\frac{\pi}{L}x}\right) \sin\left(\nu_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(\nu_z \frac{\pi}{L} z\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\vec{\nu}^{\,2} t} \\ &= \psi^{\text{jobbra}} + \psi^{\text{balra}}, \end{aligned} \tag{3.53}$$

ahol

$$\psi^{\text{balra}} = [\psi^{\text{jobbra}}]^*. \tag{3.54}$$

Számoljuk ki a valószínűségi áramsűrűség x-irányú komponensét. Ez egyrészt zérus, mert a stacionárius hullámfüggvény a valós, helyfüggő rész és az időtől függő, egységnyi abszolút értékű komplex fázisfaktor szorzata:

$$j_x = \frac{i\hbar}{2m}[\psi\partial_x\psi^* - \psi^*\partial_x\psi] = 0. \tag{3.55}$$

Másrészt írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{i\hbar}{2m}[\psi^{\text{jobbra}}\partial_x\psi^{\text{jobbra}\,*} - \psi^{\text{jobbra}\,*}\partial_x\psi^{\text{jobbra}}] \\ &\quad + \frac{i\hbar}{2m}[\psi^{\text{balra}}\partial_x\psi^{\text{balra}\,*} - \psi^{\text{balra}\,*}\partial_x\psi^{\text{balra}}] \\ &\quad + \frac{i\hbar}{2m}[\psi^{\text{jobbra}}\partial_x\psi^{\text{balra}\,*} + \psi^{\text{balra}}\partial_x\psi^{\text{jobbra}\,*} \\ &\quad - \psi^{\text{jobbra}\,*}\partial_x\psi^{\text{balra}} - \psi^{\text{balra}\,*}\partial_x\psi^{\text{jobbra}}]. \end{aligned} \tag{3.56}$$

Itt az utolsó zárójelben az első és a negyedik, ill. a második és a harmadik tag páronként kiejti egymást. Végeredményben tehát azt találjuk, hogy a valószínűségi áramsűrűség a jobbra és a balra haladó síkhullám valószínűségi áramsűrűségének az összege:

$$j_x = j_x^{\text{jobbra}} + j_x^{\text{balra}}, \tag{3.57}$$

és azért tűnik el, mert ezek egyenlő nagyságú, de ellentétes irányú valószínűségi áramsűrűségek:

$$j_x^{\text{balra}} = -j_x^{\text{jobbra}}, \tag{3.58}$$

ahol

$$\begin{aligned} j_x^{\text{jobbra}} &= \frac{i\hbar}{2m}[\psi^{\text{jobbra}}\partial_x\psi^{\text{jobbra}\,*} - \psi^{\text{jobbra}\,*}\partial_x\psi^{\text{jobbra}}] \\ &= \frac{i\hbar}{2m}\frac{8}{L^3}\frac{1}{4}\left(-2\frac{i}{\hbar}\nu_x\frac{\pi}{L}\right)\sin^2\left(\nu_y\frac{\pi}{L}y\right)\sin^2\left(\nu_z\frac{\pi}{L}z\right) \\ &= \frac{2\hbar}{mL^3}\nu_x\frac{\pi}{L}\sin^2\left(\nu_y\frac{\pi}{L}y\right)\sin^2\left(\nu_z\frac{\pi}{L}z\right). \end{aligned} \tag{3.59}$$

A jobbra haladó hullám visszaverődik a jobb oldali határfelületen és a visszavert balra haladó hullám szuperponálódik a jobbra haladóra, így alakul ki a stacionárius hullámfüggvénnyel leírt állapot. A visszaverődéskor a határfelületnek

$$\Delta p_x = 2\frac{\hbar\pi\nu_x}{L} \tag{3.60}$$

impulzus adódik át. Ezt megszorozva a jobbra haladó valószínűségi áramsűrűséggel és képezve a merőleges irányokban a szorzat átlagát, majd tetszőleges Δt időre vett átlagát, megkapjuk a jobb oldali határfelület egységnyi darabjára merőlegesen kifejtett erő átlagát:

$$\begin{aligned} f_{\vec{\nu}\ x} &= \frac{1}{L^2\Delta t}\int_0^L dy\int_0^L dz\int_0^{\Delta t} dt\ \Delta p_x\ j_x^{\text{jobbra}} \\ &= 2\frac{\hbar\pi\nu_x}{L}\frac{2\hbar}{mL^3}\nu_x\frac{\pi}{L}\frac{1}{L^2}\int_0^L dy\int_0^L dz\sin^2\left(\nu_y\frac{\pi}{L}y\right)\sin^2\left(\nu_z\frac{\pi}{L}z\right) \\ &= 2\frac{\hbar\pi\nu_x}{L}\frac{2\hbar}{mL^3}\nu_x\frac{\pi}{L}\frac{1}{4} \\ &= \frac{1}{L^3}\frac{\hbar^2(2\pi)^2\nu_x^2}{m(2L)^2} = \frac{1}{L^3}\frac{p_{\vec{\nu}\ x}^2}{m}. \end{aligned} \tag{3.61}$$

Ez a $\vec{\nu}$ kvantumszámokkal jellemzett egyrészecskés állapot járuléka a nyomáshoz. Mivel a részecskék egymással nem hatnak kölcsön, egymástól függetlenül járulnak hozzá a nyomáshoz. Az összes mikroállapotokra kell tehát a fenti $f_{\vec{\nu}\ x}$ járulékokat összegezni, megszorozva f_x-et a megfelelő egyrészecskés állapot átlagos $\bar{n}_{\vec{\nu}}$ betöltési számával. Az N-részecskés, T hőmérsékletű ideális gáz nyomása ezért

$$p = \sum_{\vec{\nu}} d_s f_{\vec{\nu}\ x}\bar{n}_{\vec{\nu}}. \tag{3.62}$$

Ha az ideális gáz nincsen külső térben, akkor a különböző Descartes-koordinátatengelyek irányai egyenértékűek benne, úgyhogy az átlagos betöltési szám csak az $\epsilon_{\vec{\nu}} = \frac{\vec{p}_{\vec{\nu}}^2}{2m}$ energia révén függ az impulzuskomponensektől. Ekkor a nyomás kifejezésében szereplő összegben az egyetlen részecskétől származó erő kifejezését az

$$f_{\vec{\nu}\ x} \Longrightarrow \frac{2}{3L^3}\epsilon_{\vec{\nu}} \tag{3.63}$$

kifejezéssel helyettesíthetjük:

$$p = \frac{2}{3L^3}\sum_{\vec{\nu}} d_s\epsilon_{\vec{\nu}}\bar{n}_{\vec{\nu}}. \tag{3.64}$$

Itt a jobb oldalon álló összegben felismerjük az ideális gáz belső energiájának a kifejezését, mint a betöltött egy-részecskés állapotok energiáinak az összegét, úgyhogy a

$$pV = \frac{2}{3}U \tag{3.65}$$

összefüggést kapjuk a nyomás és a belső energia között. **Az ideális gáz nyomása tehát a belső energia térfogati sűrűségének a kétharmada.** Mivel a fenti érvelésben nem használtuk ki, hogy a gáz a Boltzmann-statisztikának tesz eleget, vagy szigorú értelemben vett kvantumgáz, ezért **eredményünk az alább tárgyalt ideális Bose- és Fermi-gázra is érvényes, amennyiben a gázt alkotó részecskék nem relativisztikusak,** pontosabban a részecskék $\vec{p}$ impulzusa és ϵ energiája $\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ összefüggésben áll egymással.

3.4 Az ideális kvantumgázok

A gázok viselkedése alacsony hőmérsékleten általában lényegesen eltér a klasszikus részecskék gázának a viselkedésétől. Alacsony hőmérsékleten ugyanis a kvantummechanikai effektusok fontos szerepet játszanak. Ezeket vizsgáljuk most meg az ideális gázok termodinamikai határesetében. Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűsége miatt a tárgyaláshoz tetszőlegesen választhatunk egyensúlyi sokaságot. Kényelmi okoknál fogva a makrokanonikus sokaságra esik a választásunk.

3.4.1 Az ideális Bose-gáz makrokanonikus állapotösszege

A makrokanonikus partíciós függvény ideális bozongáz esetén az alábbi alakot ölti:

$$\begin{aligned}
&Z_{\mathrm{makrokan.}}(T,\mu;V)\\
&= \mathrm{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_{\mathcal{N}}-\mu\hat{\mathcal{N}})}\\
&= \sum_{\{n_j\}} \langle n_0 n_1 \ldots \mid e^{-\beta\sum_j(\varepsilon_j-\mu)\hat{n}_j} \mid n_0 n_1 \ldots\rangle\\
&= \left(\prod_j \sum_{n_j=0}^{\infty}\right)\langle n_0 \mid \langle n_1 \mid \ldots \mid e^{-\beta\sum_j(\varepsilon_j-\mu)\hat{n}_j} \mid n_0\rangle \mid n_1\rangle \ldots\\
&= \prod_j \left\{\sum_{n_j=0}^{\infty} \langle n_j \mid e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)\hat{n}_j} \mid n_j\rangle\right\}\\
&= \prod_j \left\{\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}\right\}\\
&= \prod_j \left[1-e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{-1},
\end{aligned} \tag{3.66}$$

ahol $j \equiv (\vec{\nu}, s_z)$ a diszkrét egy-részecskés állapotok jellemzői. Vegyük észre, hogy a szorzat akkor és csak akkor nem divergál, ha valamennyi tényezője konvergens geometriai sor, vagyis ha

$$\varepsilon_j > \mu \tag{3.67}$$

minden j-re. Ez azt jelenti, hogy a bozongáz kémiai potenciálja

$$\mu < \varepsilon_0. \tag{3.68}$$

A legalacsonyabban fekvő egy-részecskés energiát a makroszkopikus energiaskálán zérusnak vehetjük, s akkor

$$\mu < 0 \tag{3.69}$$

adódik a kémiai potenciálra.

3.4.2 Az ideális Fermi-gáz makrokanonikus állapotösszege

Ideális Fermi-gáz állapotösszegét hasonlóan számolhatjuk ki, mint a Bose-gázét. A különbség csupán az, hogy a betöltési számokra történő összegzést csak az $n_j = 0, 1$ értékekre kell elvégezni a Pauli-elvnek megfelelően:

$$\begin{aligned} & Z_{\text{makrokan.}}(T, \mu; V) \\ = & \sum_{n_0=0,1} \sum_{n_1=0,1} \ldots \langle n_0 \mid \langle n_1 \mid \ldots \mid e^{-\beta \sum_j (\varepsilon_j - \mu)\hat{n}_j} \mid n_0 \rangle \mid n_1 \rangle \ldots \\ = & \prod_j \left\{ \sum_{n_j=0,1} \langle n_j \mid e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)\hat{n}_j} \mid n_j \rangle \right\} \\ = & \prod_j \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right). \end{aligned} \tag{3.70}$$

3.4.3 Termodinamikai potenciál

Az ideális Bose- és Fermi-gáz termodinamikai potenciálja

$$\Omega(T, \mu; V) = -k_B T \ln Z_{\text{makrokan.}} = \pm k_B T \sum_j \ln \left\{ 1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right\} \tag{3.71}$$

alakban írható, ahol a felső előjel Bose-gázra, az alsó előjel Fermi-gázra vonatkozik. Az összegzés kiterjed valamennyi egy-részecskés állapotra.

Ha az ideális gáz térfogatát minden határon túl növeljük, $V \to \infty$, akkor az egy-részecskés állapotok energiái majdnem folytonosan változnak, diszkrét energiaspektrumuk folytonossal helyettesíthető, az egy-részecskés állapotokra való összegzés pedig integrálással:

$$\sum_j \to \int_0^\infty d\epsilon g_1(\epsilon), \tag{3.72}$$

ahol g_1 az egy-részecskés állapotsűrűség.

A termodinamikai potenciálban az összegzést integrálással helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\Omega(T, \mu; V) = \pm k_B T d_s \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln \left\{ 1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right\}. \tag{3.73}$$

Parciális integrálás után:

$$\Omega(T,\mu;V) = -\frac{2}{3}d_s\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}. \tag{3.74}$$

Innen parciális deriválással adódik a nyomás,

$$p = -\frac{\partial\Omega(T,\mu;V)}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{3}d_s\frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}, \tag{3.75}$$

az entrópia

$$\begin{aligned} S = -\frac{\partial\Omega(T,\mu;V)}{\partial T} &= -\frac{\Omega}{T} \mp k_BTd_s\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\varepsilon^{1/2}\frac{\mp(\varepsilon-\mu)\frac{1}{k_BT^2}e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1\mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \\ &= -\frac{\Omega}{T} + \frac{1}{T}d_s\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{1/2}(\varepsilon-\mu)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}, \end{aligned} \tag{3.76}$$

és a részecskeszám,

$$N = -\frac{\partial\Omega(T,\mu;V)}{\partial\mu} = d_s\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}. \tag{3.77}$$

A részecskeszámra vonatkozó egyenlet alapján meghatározható a μ kémiai potenciál mint a hőmérséklet függvénye.

Az ideális Bose- és Fermi-gáz belső energiája

$$U = \Omega + TS + \mu N = \int_0^\infty d\varepsilon\frac{g_1(\varepsilon)\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}. \tag{3.78}$$

Ezt összehasonlítva a nyomás kifejezésével, a

$$pV = \frac{2}{3}U \tag{3.79}$$

állapotegyenletet kapjuk.

Az állapotegyenlet segítségével az entrópiát

$$S = \frac{-\Omega + U - \mu N}{T} = \frac{pV + U - \mu N}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{5}{3}U - \mu N\right) \tag{3.80}$$

alakba írhatjuk.

3.4.4 Átlagos betöltési számok

Az egy-részecskés állapotok átlagos betöltési száma az $\hat{n}_j$ operátor várható értéke:

$$\begin{aligned} \bar{n}_j &= \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{R}}_{\text{makrokan.}}\hat{n}_j) \\ &= Z^{-1}_{\text{makrokan.}}\sum_{\{n_{j'}\}}\langle n_0 \mid \langle n_1 \mid \ldots \mid e^{-\beta(\varepsilon_0-\mu)\hat{n}_0}e^{-\beta(\varepsilon_1-\mu)\hat{n}_1}\ldots \\ &\ldots\ \hat{n}_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)\hat{n}_k}\ldots \mid n_0\rangle \mid n_1\rangle \ldots \end{aligned} \tag{3.81}$$

Itt felhasználtuk, hogy $[\hat{n}_k, \hat{n}_{k'}] = 0$. Bozonok esetén az átlagos betöltési szám:

$$
\begin{aligned}
\bar{n}_k &= Z^{-1}_{\text{makrokan.}} \left(\prod_{j\neq k} \sum_{n_j=0}^{\infty} \langle n_j \mid e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)\hat{n}_j} \mid n_j \rangle \right) \\
&\cdot \sum_{n_k=0}^{\infty} \langle n_k \mid \hat{n}_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)\hat{n}_k} \mid n_k \rangle \\
&= \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k}} = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k} \\
&= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}} = -\frac{-e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}}{1-e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}} \\
&= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-1}.
\end{aligned} \tag{3.82}
$$

Fermionok esetén az átlagos betöltési szám;

$$
\begin{aligned}
\bar{n}_k &= Z^{-1}_{\text{makrokan.}} \left(\prod_{j\neq k} \sum_{n_j=0,1} \langle n_j \mid e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)\hat{n}_j} \mid n_j \rangle \right) \\
&\cdot \sum_{n_k=0,1} \langle n_k \mid \hat{n}_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)\hat{n}_k} \mid n_k \rangle \\
&= \frac{\sum_{n_k=0,1} n_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k}}{\sum_{n_k=0,1} e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k}} \\
&= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}}{1+e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}+1}.
\end{aligned} \tag{3.83}
$$

Az egy-részecskés állapotok átlagos betöltési számának és az állapotsűrűségnek a felhasználásával átírjuk a termodinamikai állapotfüggvényeket az alábbi alakba:

$$\Omega = -\frac{2}{3}\int_0^{\infty} d\varepsilon g_1(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)\varepsilon, \tag{3.84}$$

$$U = \int_0^{\infty} d\varepsilon g_1(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)\varepsilon, \tag{3.85}$$

$$N = \int_0^{\infty} d\varepsilon g_1(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon), \tag{3.86}$$

$$S = \frac{1}{T}\int_0^{\infty} d\varepsilon g_1(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)\left(\frac{5}{3}\varepsilon-\mu\right). \tag{3.87}$$

Ezek szerint a részecskeszámot úgy kapjuk meg, hogy a $g_1(\varepsilon)d\varepsilon$ számú egy-részecskés állapotban jelenlevő részecskék $g_1(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)d\varepsilon$ átlagos számát összegezzük valamenyi infinitezimális energiaintervallumra. A gáz belsőenergiája az egyes részecskék energiáinak összege. Az entrópiához minden ε energiájú részecske $\frac{1}{T}(\frac{5}{3}\varepsilon-\mu)$ járulékot ad.

3.4.5 Bose- és Fermi-gáz magas hőmérsékleten

Az ideális Bose-gáz is és az ideális Fermi-gáz is az $e^{\frac{\mu}{k_BT}} \ll 1$ határesetben hasonlóan viselkedik, mint a klasszikus Boltzmann-gáz. Meg lehet mutatni, hogy ez éppen a magas hőmérsékletű gáz határesete.

Az állapotegyenlet az $e^{\frac{\mu}{k_BT}} \ll 1$ esetben az alábbi alakot ölti:

$$pV \approx Nk_BT\left(1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2d_s}\frac{N\hbar^3}{V(mk_BT)^{3/2}}\right), \tag{3.88}$$

ahol a felső előjel Bose-gázra, az alsó előjel Fermi-gázra vonatkozik. A kémiai potenciálra ugyanakkor a

$$\mu = k_BT\ln\left(\frac{N}{V}\frac{(2\pi\hbar)^3}{d_s(2\pi mk_BT)^{3/2}}\right) \tag{3.89}$$

közelítő kifejezés adódik. Látjuk, hogy $T \to \infty$ esetén visszakapjuk az ideális Boltzmann-gáz állapotegyenletét és kémiai potenciálját. Ugyanakkor $V =$ áll. esetén a nyomás a Bose-gázban kisebb, a Fermi-gázban pedig nagyobb, mint a klasszikus Boltzmann-gázban.

3.4.6 Elfajult Bose-gáz. Bose-kondenzáció

Vizsgáljuk $N =$ áll. számú részecskét tartalmazó Bose-gáz viselkedését alacsony hőmérsékleten. Az egy-részecskés állapotok átlagos betöltési száma nem lehet negatív. Ebből következik, hogy

$$\varepsilon_j > \mu. \tag{3.90}$$

A legkisebb energiájú egy-részecskés állapot, az alapállapot energiáját zérusnak vehetjük a makroszkopikus energiaskálán, s akkor $\mu < 0$ adódik. Ha $\mu \to 0^-$, akkor az alapállapot betöltési száma $n_0 \to \infty$. Ez azt jelenti, hogy a bozonok mind az alapállapotot kezdik benépesíteni és a magasabb energiájú állapotok pedig kiürülnek. Ez a jelenség a **Bose-kondenzáció.**

A részecskeszámra vonatkozó egyenletből meghatározhatjuk azt a T_0 hőmérsékletet, amelynél a kémiai potenciál zérussá válik:

$$\mu(T_0) = 0. \tag{3.91}$$

A részecskeszám kifejezéséből az alábbi összefüggés adódik, ha bevezetjük az $x = \varepsilon/kT_0$ integrálási változót:

$$\frac{N}{V} = \frac{d_s}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon/k_BT_0}-1} = \frac{d_s}{4\pi^2}\left(\frac{2mk_BT_0}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}}{e^x-1}. \tag{3.92}$$

Az itt szereplő határozott integrál számértéke:

$$\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}}{e^x-1} = 2,612. \tag{3.93}$$

A kémiai potenciál tehát

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{2mk_B}\left[\frac{4\pi^2}{d_s\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}\right]^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{3.31}{d_s^{2/3}}\frac{\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{3.94}$$

hőmérsékleten válik zérussá. Ennek van közvetlen fizikai jelentése. A k_BT_0 energia nagyságrendileg megegyezik egy V/N térfogatra lokalizált részecske zérusponti energiájával. Csakugyan egy $a = (V/N)^{1/3}$ oldalú dobozba zárt részecske alapállapoti energiája

$$E_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{3.95}$$

3.4.7 A Bose-kondenzátum tulajdonságai*

Amikor a hőmérséklet összemérhetővé válik az alapállapot ε_0 energiájával, akkor az alapállapot betöltési száma nagy értékeket vesz fel. Ebből következik, hogy a termodinamikai potenciál kiszámításakor nem élhetünk azzal a közelítéssel, hogy a diszkrét egyrészecske-spektrumot folytonossal helyettesítjük. Az állapotsűrűség zérushoz tart $\varepsilon \to 0$ esetén, s így az energia szerinti integrálás során elveszítjük az alapállapot járulékát. Az integrál-kifejezést használhatjuk továbbra is azonban a gerjesztett állapotú részecskék járulékainak kiszámítására. Így például a gerjesztett állapotú részecskék száma $T \leq T_0$ esetén

$$N_{\mathrm{gerj}} = V\frac{d_s}{4\pi^2}\left(\frac{2mk_BT}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}}{e^x-1} = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \tag{3.96}$$

Az alapállapotban levő részecskék száma így

$$N_0 = N - N_{\mathrm{gerj}} = N\left[1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]. \tag{3.97}$$

Ugyanakkor a gáz belsőenergiája teljes egészében a gerjesztett állapotokban lévő részecskéktől származik:

$$\begin{aligned} U &= V\frac{d_s}{4\pi^2}\left(\frac{2mk_BT}{\hbar^2}\right)^{3/2}k_BT\int_0^\infty dx\frac{x^{3/2}}{e^x-1} \\ &= 0,770Nk_BT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0,770N_{\mathrm{gerj}}k_BT. \end{aligned} \tag{3.98}$$

A gáz nyomása $T < T_0$ hőmérsékleten

$$p = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = 0,513\frac{N}{V}k_BT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0,0851\frac{m^{3/2}}{V}(k_BT)^{5/2}\frac{d_s}{\hbar^3}, \tag{3.99}$$

és az állandó térfogati fajhő:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN}\frac{1}{N} = \frac{5}{2}\left[0,770k_B\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]. \tag{3.100}$$

Látjuk, hogy mind a nyomás, mind az állandó térfogati fajhő zérushoz tart abszolút zérusfokon. Másrészt pedig

$$c_V(T_0) = \frac{3,85}{2}k_B. \tag{3.101}$$

A kémiai potenciál eltűnését $T = T_0$ hőmérsékleten azzal a közelítéssel élve kaptuk, hogy az egyrészecske-állapotokra való összegzést integrálással helyettesítettük. Ez azonban $T \approx T_0$ esetén már nem jó közelítés. Kicsit pontosabban határozhatjuk meg a kémiai potenciált, ha előző eredményeinket egy iteráció első lépésének tekintjük. Az iteráció következő lépésében azt mondhatjuk, hogy az alapállapot átlagos betöltési száma

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right], \tag{3.102}$$

ahonnan a kémiai potenciálra

$$\mu \quad = \quad -k_B T \ln\left\{1 + \frac{1}{N}\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]^{-1}\right\} \sim -k_B T \frac{1}{N}, \qquad \text{ha} \quad T \to 0 \tag{3.103}$$

tulajdonság adódik. Makroszkopikus rendszer esetében tehát a kémiai potenciál $T \le T_0$ hőmérsékleten $1/N$ rendben zérusnak tekinthető.

A kémiai potenciál és a nyomás hőmérséklet-függését $N/V =$ áll. esetén a 1. ábrán hasonlítjuk össze a klasszikus Boltzmann-gáz esetével.

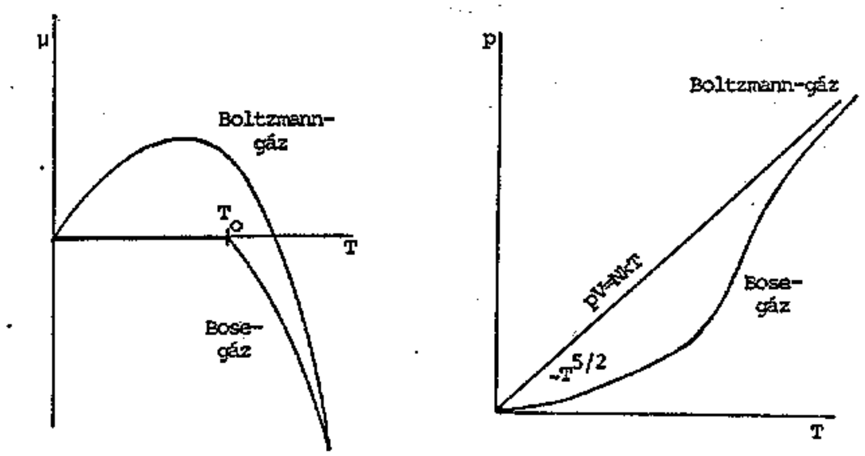

Figure 1: Az ideális Boltzmann-gáz és az ideális Bose-gáz állapotegyenletei: a μ kémiai potenciál és a p nyomás mint a T hőmérséklet függvénye adott sűrűség esetén.

A T_0 hőmérsékleten a Bose-gáz kémiai potenciáljának hőmérséklet szerinti deriváltja ugrást szenved. Az állandó térfogathoz tartozó fajhő hőmérséklet szerinti deriváltjának ugyancsak ugrása van a $T = T_0$ pontban. Az állandó térfogathoz tartozó fajhő hőmérsékletfüggését a 2. ábra szemlélteti. A fajhő $T \to \infty$ hőmérsékleten az ideális Boltzmann-gáznak megfelelő $c_V = \frac{3}{2} k_B T$ értéket veszi fel.

Azt szoktuk mondani, hogy a T_0 hőmérsékleten az ideális Bose-gáz fázisátalakulást szenved. Ezt a fázisátalakulást Bose-kondenzácónak nevezzük. A Bose-kondenzáció azt jelenti, hogy $T < T_0$ hőmérsékleten az alapállapot átlagos betöltési száma $\bar{n}_0 \sim \mathcal{O}(N)$. A rendszer az impulzustérben rendeződik át, nem pedig a konfigurációs térben. Abszolút zérus fokon valamennyi részecske az alapállapotot tölti be. Az egyes egyrészecske-energiákon található részecskék számát a 3. ábra szemlélteti. Az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ energiaintervallumban található részecskék száma a $g_1(\epsilon)$ állapotsűrűség

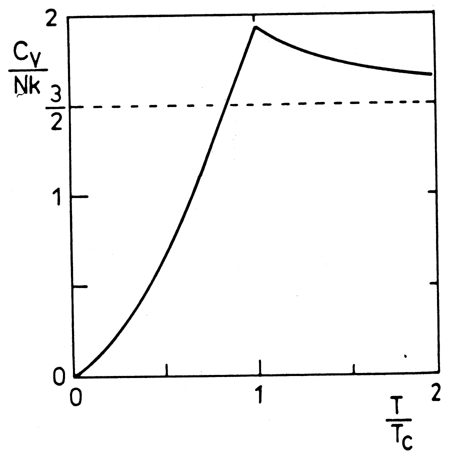

Figure 2: Az ideális Boltzmann-gáz és az ideális Bose-gáz állandó térfogati fajhője a T hőmérséklet függvényében.

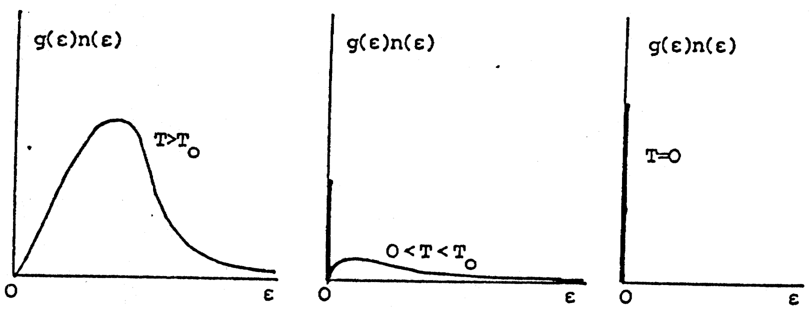

Figure 3: Az egységnyi energiaintervallumban található részecskék száma az ideális Bose-gázban különböző hőmérsékleteken.

és az $\bar{n}(\epsilon)$ átlagos betöltési szám (a betöltési valószínűség) szorzata. Ezt kell összehasonlítani a Boltzmann-gázra vonatkozó, (3.48) egyenletnek megfelelő energiaeloszlással. Boltzmann-gáz esetén az $\epsilon = 0$ energiájú állapotban zérus a részecskék átlagos száma, mert a betöltési valószínűség véges és az állapotsűrűség zérus ezen az energián.

Megemlítjük még, hogy a Bose-kondenzációt nem szabad összetéveszteni a szuperfolyékony fázis kialakulásával. Az utóbbihoz ugyanis még az is szükséges, hogy a kondenzált bozonok között egy gyenge vonzó kölcsönhatás legyen jelen.

3.4.8 Feketetest-sugárzás (avagy relativisztikus ideális Bose-gáz)*

1. **A fotonállapotok leszámlálása**

   Egy vezető üregében, a környező anyaggal termikus egyensúlyban lévő elektromágneses tér található. Az elektromágneses tér a környezetétől $\varepsilon_k = \hbar\omega_k = \hbar kc$ energiaadagot és $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ impulzusadagot kaphat, ahol $\vec{k}$ tetszőleges hullámvektor, és ugyancsak ilyen összetartozó energia- és impulzusadagok egyidejű leadásával csökkentheti energiáját. Következésképp, az üregbe zárt elektromágneses térre úgy tekinthetünk, mint

$$\varepsilon = \hbar kc \quad \text{energiájú}, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \text{impulzusú} \tag{3.104}$$

   részecskék gázára. Ezeket a részecskéket, az elektromágneses tér elemi gerjesztéseit, fotonoknak nevezzük. A fotonok nyugalmi tömege zérus:

$$m_0c^2 = \sqrt{\varepsilon^2 - \vec{p}^2c^2} = \sqrt{\hbar^2k^2c^2 - \hbar^2k^2c^2} = 0. \tag{3.105}$$

   A fotonok egyúttal $s = 1$ spinű részecskék, vagyis bozonok.

   A fotongázban az egyrészecske-állapotokat a $\vec{k}$ hullámvektor jellemzi. Egy üregben (egyszerűség kedvéért a oldalélű kockában) csak olyan egyrészecske-állapotok megengedettek a kvantummechanika törvényei szerint, amelyeknél az a élhossz a $\lambda/2 = \pi/k$ félhullámhossz egész számú többszöröse. Jelölje ν_1, ν_2, ν_3 azt az egész számot, amely megmutatja, hogy a kocka három, egymásra páronként merőleges élének irányában a félhullámhossz hányszor fér rá az élhosszra. A megengedett hullámvektorok ekkor

$$k_1 = \nu_1\frac{\pi}{a}, \qquad k_2 = \nu_2\frac{\pi}{a}, \qquad k_3 = \nu_3\frac{\pi}{a} \qquad \nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0, 1, 2, \dots. \tag{3.106}$$

   A fotonenergiák:

$$\varepsilon_{\nu_1,\nu_2,\nu_3} = \frac{\hbar\pi c}{a}\sqrt{\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2}. \tag{3.107}$$

   A fázisteret azonosíthatjuk a páronként egymásra merőleges ν_1, ν_2, ν_3 koordináták terével. Ebben a térben egy egységnyi rácsállandójú köbös rács rácspontjai ábrázolják a fotonállapotokat. Az $\varepsilon_{\nu_1,\nu_2,\nu_3} \leq \varepsilon$ energiájú állapotok száma ezért az

$$\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2 = \left(\varepsilon\frac{a}{\hbar\pi c}\right)^2 \tag{3.108}$$

   gömb térfogatának 1/8-ad része:

$$N_{<\varepsilon} = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\varepsilon\frac{a}{\hbar\pi c}\right)^3 = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}V\left(\frac{\varepsilon}{\hbar\pi c}\right)^3. \tag{3.109}$$

   A fotonállapotok sűrűsége tehát

$$g(\varepsilon) = 2\frac{dN_{<\varepsilon}}{d\varepsilon} = \frac{V}{\hbar c}\left(\frac{\varepsilon}{\hbar\pi c}\right)^2, \tag{3.110}$$

   ahol a 2 faktor azt veszi figyelembe, hogy a fotonoknak kétféle polarizációs állapota van.

2. **Az állapotegyenlet**
Az üregbe zárt fotongáz részecskéinek száma nem állandó, hanem a környezettel való kölcsőnhatás állítja be az értékét a termodinamikai egyensúly szükséges feltételének megfelelően. Ha $F(T;N,V)$ a gáz szabadenergiája, akkor az egyensúlyi részecskeszámot a

$$\frac{\partial F}{\partial N}=0 \tag{3.111}$$

egyenlet határozza meg. Másrészt viszont

$$\mu=\frac{\partial F}{\partial N}, \tag{3.112}$$

úgyhogy üregbe zárt fotongáz kémiai potenciálja zérus:

$$\mu=0. \tag{3.113}$$

Mivel $\mu=0$, a szabadenergia és a termodinamikai potenciál azonos:

$$\begin{aligned} F &= U-TS=-pV+\mu N=-pV=\Omega \\ &= k_BT\int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon)\ln\left\{1-e^{-\beta\varepsilon}\right\} \\ &= k_BT\frac{V\pi}{(\hbar\pi c)^3}\int_0^\infty d\varepsilon\varepsilon^2\ln\left\{1-e^{-\beta\varepsilon}\right\} \\ &= -\frac{V\pi}{3(\hbar\pi c)^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon}-1}. \end{aligned} \tag{3.114}$$

A fotongáz belső energiája

$$U=F+TS, \tag{3.115}$$

ahol az entrópia

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=\frac{V\pi}{T(\hbar\pi c)^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon}-1}-\frac{F}{T}, \tag{3.116}$$

úgyhogy

$$U=\frac{V\pi}{(\hbar\pi c)^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon}-1}=-3\Omega=3pV, \tag{3.117}$$

azaz

$$pV=\frac{1}{3}U. \tag{3.118}$$

Vegyük észre, hogy a relativisztikus Bose-gáz állapotegyenletében a jobboldalon $1/3$ szerepel szemben a nem relativisztikus gáz esetén fellépő $2/3$ tényezővel.
Felhasználjuk, hogy

$$\int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x-1} \quad = \quad \frac{\pi^4}{15}. \tag{3.119}$$

Így a feketetest-sugárzás energiasűrűsége:

$$\frac{U}{V}=\frac{\pi^5}{(\hbar\pi c)^3}\frac{(k_BT)^4}{15}=\mathrm{const}\cdot T^4. \tag{3.120}$$

Ez a Stefan-Boltzmann-törvény.

3. **A feketetest-sugárzás spektrális eloszlása**
A sugárzás ν frekvencia szerinti eloszlása, vagyis a $(\nu, \nu + d\nu)$ frekvencia-intervallumban jelenlevő energiasűrűség arányos a

$$g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon \sim \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \sim \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \tag{3.121}$$

kifejezéssel. **Ez a Planck-féle sugárzási törvény.** A sugárzás spektrális eloszlását a 4. ábra szemlélteti.
Adott T hőmérsékleten az $\varepsilon = h\nu \gg k_B T$ energiájú, ,,kemény" fotonok átlagosan

$$\bar{n}(\varepsilon)\varepsilon \sim \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \approx \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} = k_B T(\beta\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon} < k_B T \tag{3.122}$$

energiával járulnak hozzá a belső energiához, míg a ,,lágy" $h\nu \ll k_B T$ energiájú fotonok

$$\bar{n}(\varepsilon)\varepsilon \sim \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \approx \frac{\varepsilon}{1 + \beta\varepsilon - 1} = k_B T \tag{3.123}$$

átlagenergiát képviselnek. A lágy fotonokra tehát teljesül az ekvipartíció törvénye, a kemény fotonok azonban frekvenciájuk növekedtével egyre kevesebb átlagenergiát képviselnek. Ennek köszönhető, hogy a fotongáz teljes energiája véges. Ha minden foton $k_B T$ átlagenergiát képviselne, akkor a sugárzás frekvenciasűrűsége az állapotsűrűséggel arányosan ν^2 rendben tartana végtelenhez $\nu \to \infty$ esetén (Rayleigh-Jeans törvény) és a fotongáz belső energiája divergálna (ultraibolya katasztrófa).
A sugárzás frekvencia szerinti eloszlásának annál a ν_{max} frekvenciánál van maximuma, amelyre

$$\frac{d}{d\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1}\right)|_{\varepsilon = h\nu_{max}} = 0, \tag{3.124}$$

azaz

$$\beta h\nu_{max} = \text{const.} \tag{3.125}$$

Ez az ún. **Wien-féle eltolódási törvény:** növekvő hőmérséklettel a sugárzás spektrális eloszlásának maximuma eltolódik a nagyobb frekvenciák felé. A maximum eltolódása jól látszik a 4. ábrán.

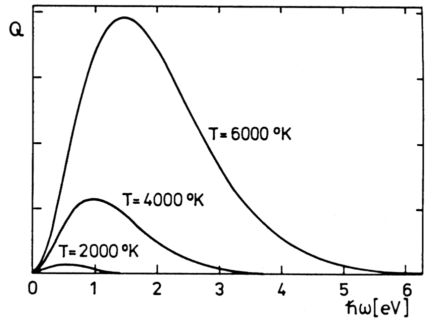

Figure 4: A feketetest sugárzás spektruma különböző hőmérsékleteken.

A sugárzás spektrális eloszlásából tehát következtethetünk a sugárforrás hőmérsékletére. Ennek egyik szép példája a kozmikus háttérsugárzás hőmérsékletének meghatározása. A tapasztalat igazolja, hogy bolygónkat a világűrből egy kb. $T = 3K$ hőmérsékletű, izotróp háttérsugárzás éri. Ebből arra következtethetünk, hogy a Világegyetem tágulása során bekövetkezett egy állapot, amikor az elektromágneses sugárzás és a kondenzált anyag közötti kölcsönhatás megszűnt. Ez a sugárzás van ma is jelen izotróp módon a Világegyetemben és hőmérséklete a szóban forgó állapot hőmérsékletével egyértelmű kapcsolatban van. Az elektromágneses tér lecsatolódása feltehetően akkor következett be, amikor a H és He atommagok befogták a szabad elektronokat. Amíg a fotonok szórási keresztmetszete szabad elektronokon nagy, addig semleges atomokkal a fotonok csak gyengén hatnak kölcsön. Ez okozhatja az elektromágneses sugárzás lecsatolódását.

3.4.9 Szilárdtestek fajhője*

A szilárdtestek többnyire N darab, többé-kevésbé rögzített helyzetű atomtörzset tartalmaznak, amelyek egy kristályrács rácspontjaiban foglalnak helyet. Ezek a részecskék egyensúlyi állapotuk körül kis rezgéseket tudnak végezni. A rezgő rács Hamilton-operátora tehát közelítőleg $3N$ darab független lineáris harmonikus oszcillátor Hamilton-operátorának összege. Ezek a rács ún. sajátrezgései, amelyeknek klasszikusan állóhullámok felelnek meg.

Hasonlóan a fotonokhoz, a ráccsal közölt $\hbar\omega$ energiaadag egyúttal $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ($|\vec{p}| = \frac{\varepsilon}{c_s}$ impulzusadag közlését is jelenti, (c_s a hangsebesség a $\vec{k}$ hullámvektor által jelölt irányban). A rács sajátrezgéseinek elemi gerjesztéseit tehát részecskéknek tekinthetjük, amelyeket fononoknak nevezünk. A hullámvektorra merőleges síkban két független irányban lehetségesek transzverzális rezgések. Ellentétben az elektromágneses állóhullámokkal, a szilárdtestben a rezgési állóhullámok longitudinálisak is lehetnek. A transzverzális és a longitudinális hullámok terjedési sebessége, a c_{st} transzverzális és c_{sl} longitudinális hangsebesség, általában különböző.

A szilárdtestek Einstein-féle modelljében feltesszük, hogy valamennyi sajátrezgés frekvenciája azonos, ω. Kvantummechanikából tudjuk, hogy egy ω frekvenciájú lineáris harmonikus oszcillátor energiállapotai:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right), \tag{3.126}$$

ahol $n = 0, 1, 2, \ldots$ az oszcillátor betöltési száma $\hbar\omega$ nagyságú energiakvantumokkal. Termodinamikai egyensúlyban az ω frekvenciájú oszcillátor átlagos betöltési száma

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{3.127}$$

Mivel a rácsrezgésekben tárolt $\hbar\omega$ energiakvantumok, azaz fononok száma nem állandó, azért a kémiai potenciál zérus, amit felhasználtunk $\bar{n}$ felírásakor. Egy oszcillátor átlagos energiája T hőmérsékletű szilárdtestben

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \bar{n}\right). \tag{3.128}$$

Végül a rácsrezgések együttes energiája

$$U = 3N\hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right). \tag{3.129}$$

Az Einstein-modellben a szilárdtestek fajhője

$$c_V = \frac{1}{N}\frac{\partial U}{\partial T} = 3k_B(\beta\hbar\omega)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right)^2}. \tag{3.130}$$

A $T \to 0$ határesetben a fajhő

$$c_V \quad \sim \quad 3k_B\left(\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}}\right)^2 e^{\beta\hbar\omega} \sim 3k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \to 0 \tag{3.131}$$

szerint tart zérushoz, míg $T \to \infty$ esetben

$$c_V \sim 3k_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2}{(1+\beta\hbar\omega-1)^2} \to 3k_B \tag{3.132}$$

értékhez tart. **Ez a Dulong-Petit szabály.** Kifejezi, hogy magas hőmérsékleten minden szabadsági fokra k_BT átlagenergia jut. A fajhőnek az Einstein-modellből adódó hőmérsékletfüggését a 5. ábrán tüntettük fel.

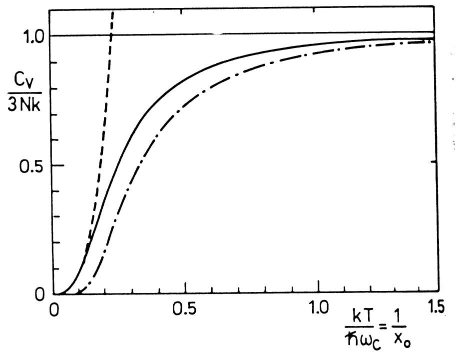

Figure 5: Szilárdtestek fajhőjének hőmérsékletfüggése a Debye-modellben (folytonos vonal), az Einstein-modellben (pontozott szagatott vonal) és a T^3-függés (szaggatott vonal).

A valóságos szilárdtestek rácsrezgéseinek az Einstein-modellnél jobb közelítését kapjuk, ha a fononok számára egy egész frekvenciaintervallumot megengedünk. Ilyen modell megfogalmazásában a fononok és a fotonok közti analógia fog minket vezetni.

A fononok energia-impulzus összefüggése analóg a fotonokéval, így az állapotsűrűséget megkapjuk a fotonokéból, ha tekintetbe vesszük a kétféle transzverzális és a longitudinális rezgési módust:

$$g_{\text{foton}}(\varepsilon) = 2\frac{4\pi V}{\hbar(2\pi c)^3}\varepsilon^2 \qquad \text{vagy} \qquad g_{\text{foton}}(\omega) = 2\frac{V}{2\pi^2 c^3}\omega^2; \tag{3.133}$$

$$g_{\text{fonon}}(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\omega^2\left(\frac{2}{c_{st}^3}+\frac{1}{c_{sl}^3}\right). \tag{3.134}$$

Amíg azonban az elektromágneses tér normál rezgéseinek száma végtelen, addig a szilárdtest normál rezgéseinek száma $3N$. Léteznie kell tehát egy olyan maximális ω_c frekvenciának, amelynél nagyobb frekvenciájú sajátrezgések nem lehetségesek. Ezt a levágási frekvenciát a

$$\int_0^{\omega_c} g_{\text{fonon}}(\omega)d\omega = 3N \tag{3.135}$$

feltétel határozza meg:

$$\omega_c^3 = 18\pi^2\frac{N}{V}\left(\frac{1}{c_{sl}^3}+\frac{2}{c_{st}^3}\right)^{-1}. \tag{3.136}$$

A levágási frekvenciának egy minimális hullámhossz felel meg, $\lambda_c \sim \omega_c^{-1}$. Ennek léte azzal magyarázható, hogy a szilárdtestben nem lehetségesek olyan sajátrezgések, amelyeknek hullámhossza kisebb lenne, mint a rácsállandó. A most megfogalmazott modellt **a szilárdtestek Debye-féle modelljének** nevezik.

Az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvencia-intervallumban az energiasűrűség

$$\frac{dU}{d\omega} = \bar{\varepsilon}\frac{g(\omega)}{V} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) 9\frac{N}{V}\frac{\omega^2}{\omega_c^3}, \tag{3.137}$$

ha $\omega \leq \omega_c$. Itt az állapotsűrűséget kifejeztük ω_c-vel:

$$g(\omega) = \begin{cases} 9N\frac{\omega^2}{\omega_c^3}, & \omega \leq \omega_c \\ 0, & \omega > \omega_c \end{cases}, \tag{3.138}$$

és elhagyjuk mostantól kezdve a ,,fonon" kiírást az alsó indexben.

A rács belső energiáját frekvencia szerinti integrálással kapjuk:

$$U = 9N\hbar\frac{1}{\omega_c^3}\int_0^{\omega_c} d\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}\right)\omega^3. \tag{3.139}$$

Innen a fajhő

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{N}\frac{\partial U}{\partial T} = 9\hbar^2\frac{1}{\omega_c^3 k_B T^2}\int_0^{\omega_c} d\omega\frac{\omega^4 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \\ &= 9k_B\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_c}\right)^3\int_0^{x_c} dx\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3k_B\mathcal{D}(x_c), \end{aligned} \tag{3.140}$$

ahol $x_0 = \hbar\omega_c/k_B T$ és

$$\mathcal{D}(x_c) = \frac{3}{x_c^3}\int_0^{x_c} dx\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tag{3.141}$$

az ún. Debye-függvény. A fajhőnek a Debye-modellből adódó hőmérsékletfüggését is feltüntettük a 5. ábrán

Az Einstein-modellben a termodinamikai mennyiségek az oszcillátorok ω frekvenciájától függnek. Ennek szerepét a Debye-modellben az ω_c levágási frekvencia, illetve az ún. $\theta = \hbar\omega_c/k_B$ Debye-hőmérséklet veszi át. θ értékét általában a számolt fajhő-hőmérséklet függvénynek a kisérleti adatokhoz való illesztésével határozzák meg. Értéke erősen függ az anyagi minőségtől és általában $100K - 1000K$ nagyságrendű.

Megjegyezzük még, hogy a fononok spektruma Röntgen-sugárzás szóratása révén határozható meg kisérletileg. A kisérletileg megfigyelt fonon spektrum kvalitatíve hasonló a Debye-modell által feltételezetthez, de finomabb részleteiben eltér attól (6. ábra).

3.4.10 Elfajult szabadelektron-gáz

A fémek vezetési elektronjai, az ún. szabadelektronok jó közelítéssel ideális Fermi-gázt alkotnak. Az elektronok $s = 1/2$ spinű részecskék, úgyhogy minden $\vec{p}$ impulzusú egyrészecske-állapot a spin kétféle állása (,,fel" és ,,le") szerint kétszeresen elfajult, azaz $d_s = 2$. Az egy-részecskés állapotsűrűség

$$g_1(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon. \tag{3.142}$$

Az elektronok megmaradó töltést hordoznak, így számuk is megmaradó a vezetőben:

$$N = \int_0^\infty g_1(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\infty d\varepsilon\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \tag{3.143}$$

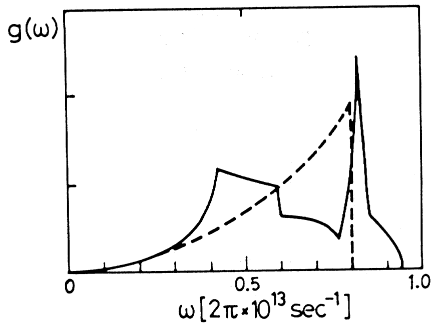

Figure 6: Szilárdtestek kísérleti (folytonos vonal) és a Debye-modell alapján számolt (szaggatott vonal) $g(\omega)$ fononspektruma.

Ez az egyenlet definiálja az elektrongáz kémiai potenciálját. Már megvizsgáltuk, hogy $T \to \infty$ hőmérsékleten a Fermi-gáz úgy viselkedik, mint a Boltzmann-gáz, azaz kémiai potenciálja $\mu \sim -T \ln T$ szerint mínusz végtelenhez tart.

Most is van olyan T_0 hőmérséklet, amelyen a kémiai potenciál zérussá válik, $\mu(T_0) = 0$:

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T_0)^{3/2} I, \tag{3.144}$$

ahol

$$I = \int_0^\infty \frac{dz z^{1/2}}{e^z + 1} = 0,678. \tag{3.145}$$

A kémiai potenciál

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(\frac{4\pi^2}{2 \cdot 0,678}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{7,51}{2^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{3.146}$$

hőmérsékleten tűnik el. Érdemes összehasonlítani ezt a hőmérsékletet azonos sűrűségű ideális Bose-, Boltzmann- és Fermi-gáz esetén:

$$T_{0 \text{ Bose}} < T_{0 \text{ Boltzmann}} < T_{0 \text{ Fermi}}. \tag{3.147}$$

A $k_B T_0$ energia fizikai jelentése mindig azonos: nagyságrendileg egy V/N térfogatba zárt részecske alapállapoti energiájával egyezik meg.

Vizsgáljuk most meg $T \to 0$ esetén a kémiai potenciált! Meg lehet mutatni, hogy a zérus hőmérséklet közelében:

$$\mu(T) \sim \mu(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu(0)}\right)^2\right], \qquad \text{ha} \quad T \to 0. \tag{3.148}$$

A kémiai potenciál a $\mu(0) > 0$ értékről monoton csökken a növekvő hőmérséklettel.

A kémiai potenciál abszolút zérus fokon felvett értékének közvetlen fizikai jelentése van: megegyezik az ún. Fermi-szint ε_F energiájával:

$$\mu(0) = \varepsilon_F. \tag{3.149}$$

A Fermi-szint az az egyrészecske–energia, amely alatt $T = 0$ hőmérsékleten az összes egyrészecske-állapot be van töltve egy elektronnal és amely fölött minden egyrészecske-állapot üres. A Pauli-elv miatt egynél több részecske nem is tartózkodhat egy adott kvantumállapotban! Mindezt leolvashatjuk a Fermi-Dirac-eloszlás $T = 0$ hőmérsékleten felvett alakjából:

$$\bar{n}(\varepsilon, T = 0) = \lim_{T \to 0} \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T} + 1} = \begin{cases} 1, & \text{ha} \quad 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0, & \text{ha} \quad \varepsilon_F < \varepsilon \end{cases}, \tag{3.150}$$

amelyet a 7. ábra szemléltet.

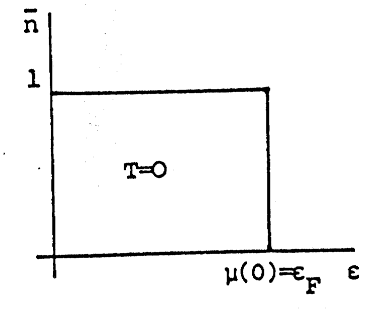

Figure 7: A Fermi-Dirac-eloszlás abszolút zérus hőmérsékleten.

Azok az egyrészecske-állapotok, amelyek energiája kisebb mint az ε_F Fermi-energia, az impulzustérben egy $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ sugarú gömbön, a Fermi-gömbön belül foglalnak helyet. Ezen állapotok száma pontosan megegyezik az N részecskeszámmal, mert $T = 0$ hőmérsékleten ezek és csak ezek az állapotok vannak betöltve. Ezt fejezi ki a már levezetett

$$\varepsilon_F = \mu(0) = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \tag{3.151}$$

összefüggés. A Fermi-energia tehát a rendszer $n = \frac{N}{V}$ sűrűségének 2/3-adik hatványával arányosan nő.

Ha a hőmérséklet növekedni kezd, akkor a betöltési számok a Fermi-szint közelében megváltoznak. A környezet $k_B T$ nagyságrendű energiaadagokkal tudja gerjeszteni a részecskéket. A Pauli-elv miatt azonban csak a Fermi-szint közelében levő elektronok gerjeszthetők termikusan, mert a gerjesztési energia csak ezek számára elegendő a Fermi-szint fölötti betöltetlen állapotok eléréséhez. Ezért a Fermi-szint körüli $k_B T$ szélességű intervallumban az eloszlás módosul a $T = 0$ esethez képest

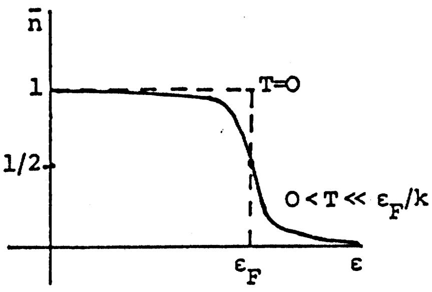

Figure 8: A Fermi-Dirac-eloszlás $T \neq 0$ hőmérsékleten.

(ld. 8. ábra). A Fermi-szint alatti állapotokból részecskék kerülnek a Fermi-szint fölötti állapotokba. Így az átlagos betöltési szám 1 alá csökken a Fermi-szint alatt és zérus fölé nő a Fermi-szint fölött. Nyilvánvalóan $\bar{n}(\varepsilon_F) = 1/2$.

A gáz alacsony hőmérsékletű, azaz elfajult mindaddig, amíg $T \ll T_0$. Azt a hőmérsékletet, amely fölött a Fermi-gáz kezdi megközelíteni a Boltzmann-gáz viselkedését, már meghatároztuk. Most azonban kifejezhetjük $k_B T_0$-t a Fermi-energiával:

$$k_B T_0 = \left(\frac{2}{3 \cdot 0,678} \right)^{2/3} \varepsilon_F \approx \varepsilon_F. \tag{3.152}$$

Ez egyúttal azt is jelenti, hogy ideális Fermi-gázban a Fermi-energia kb. megegyezik egy V/N térfogatba zárt részecske alapállapoti energiájával.

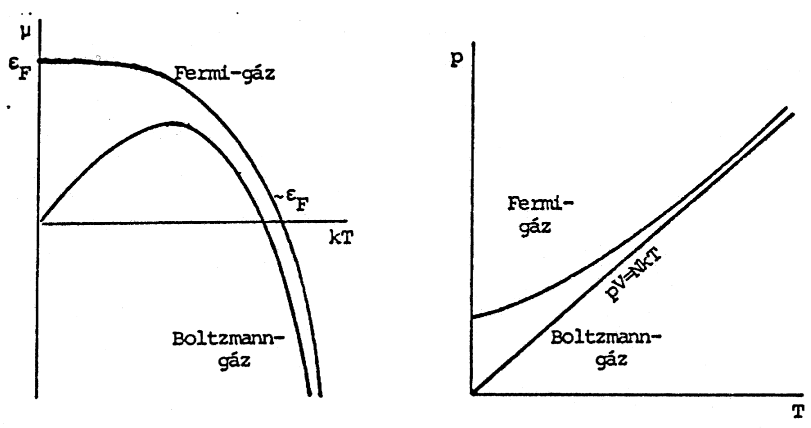

Figure 9: Az ideális Fermi-gáz és az ideális Boltzmann-gáz állapotegyenleteinek az összehasonlítása.

Végezetül számoljuk ki abszolút zérus fokon a Fermi-gáz belső energiáját és nyomását:

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\,\varepsilon^{3/2} = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2}, && (3.153)\\
p &= \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{2}{15\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2} \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. && (3.154)
\end{aligned}
$$

A Fermi-gáz kémiai potenciáljának és nyomásának hőmérséklet-függését állandó N/V sűrűség esetén a 9. ábra szemlélteti.

4 DINAMIKAI FOLYAMATOK

4.1 Főtételek

4.1.1 A dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtétel

A dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtétel értelmében egy testben végbemenő folyamatok során a test energiájának (tetszőleges Δt idő alatt bekövetkező) ΔE megváltozása egyenlő a testen a környezete által végzett rendezett W és rendezetlen Q munka összegével:

$$\Delta E = W + Q. \tag{4.1}$$

A környezet által a testen végzett rendezetlen munkát hőközlésnek nevezzük. A munka és a hőközlés a fenti egyenletben előjeles mennyiségek, pozitív, ill. negatív az értékük rendre aszerint, hogy a környezet végzi a testen a munkát, ill. fordítva a test a környezeten.

Ezt az általános érvényű összefüggést infinitezimális dt idő alatt bekövetkező energiaváltozásra mutatjuk meg tetszőleges statisztikus fizikai rendszer folyamata esetén, általános érvénnyel. Használjuk fel a részrendszerre vonatkozó fizikai mennyiségek idő szerinti első deriváltjára vonatkozó korábbi (1.69) összefüggésünket. Legyen ebben A a test, amelynek dinamikai folyamatát vizsgáljuk, és amelyet a B környezete egészít ki ,,teljes" rendszerré. Az (1.69) összefüggést alkalmazzuk a test $\hat{H}_A$ Hamilton-operátorára. A (1.69) összefüggést annak felhasználásával vezettük le, hogy a testből és környezetéből álló rendszer sűrűség-operátora eleget tesz a von Neumann-egyenletnek, azaz a kvantummechanika által előírt időbeli fejlődést mutatja. Ezért az összefüggés vagy az egzakt sűrűség-operátorra érvényes, vagy olyan sűrűség-operátorra, amelyet a kezdeti pillanatban becsült $\hat{\mathcal{R}}(t_0)$ sűrűség-operátorból kapunk a kvantummechanikai időfejlődés révén:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\mathcal{R}}(t_0). \tag{4.2}$$

A fontos ebben az, hogy a sűrűség-operátort csak egyszer becsültük, a kezdeti időpillanatban.

A (1.69) összefüggés alapján a test energiája várható értékének idő szerinti első deriváltja:

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A([\hat{H}_A, \hat{\rho}_A]\hat{H}_A) - \frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\mathrm{Tr}_B([\hat{H}_{A,B}, \hat{\rho}]\hat{H}_A) + \mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A\partial_t\hat{H}_A). \tag{4.3}$$

Itt az első tag eltűnik az egyenlet jobb oldalán, mert a spúr alatt az operátorok ciklikusan permutálhatók. A test $\hat{H}_A$ Hamilton-operátora általában explicit módon függhet az időtől a ,,külső tereket" leíró $\xi_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots, n')$ paraméterek révén. Ezért a jobb oldal harmadik tagja:

$$\mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A\partial_t\hat{H}_A) = \sum_{j=1}^{n'} \frac{d\xi_j}{dt}\mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A\partial_{\xi_j}\hat{H}_A), \tag{4.4}$$

úgyhogy

$$d'W = \sum_{j=1}^{n'} \mathrm{Tr}_A(\hat{\rho}_A \partial_{\xi_j} \hat{H}_A) d\xi_j \tag{4.5}$$

a testen a környezet által rendezett módon végzett elemi munka. A jobb oldalon álló második tag a test és környezete közötti rendezetlen, a $\hat{H}_{A,B}$ Hamilton-operátor által leírt kölcsönhatás járuléka, ezért a

$$d'Q = -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}_A\mathrm{Tr}_B([\hat{H}_{A,B}, \hat{\rho}]\hat{H}_A)dt \tag{4.6}$$

várható érték a környezet által a testen rendezetlen módon végzett elemi munka, azaz a környezet által a testtel közölt elemi hőmennyiség.

Az elemi munka és az elemi hőközlés jelölésében a vessző arra utal, hogy nem értelmezhető olyan állapotfüggvény, amelynek ezek a mennyiségek az infinitezimális növekményei lennének.

4.1.2 A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel

A második főtétel azt mondja ki, hogy zárt rendszer entrópiája nem csökken. A kijelentéshez azonban pontosítanunk kell, hogy miféle entrópiáról beszélünk.

Vegyünk ezért sorra több, különbözőképpen értelmezett entrópiára vonatkozó állítást:

1. **Zárt rendszer kvantummechanikai időfejlődése nem jár entrópia-változással.** Vegyünk egy zárt rendszert. Legyen ennek a kezdeti, egzakt sűrűség-operátora $\hat{\rho}(t_0)$. A rendszer sűrűség-operátora a Liouville-egyenlet alapján fejlődik az $\hat{U}(t, t_0)$ evoluciós-operátor által meghatározott

   $$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) \tag{4.7}$$

   módon, ha nem figyeljük meg menetközben a rendszert. Minden megfigyelés mérés, tehát beavatkozás, ami megszünteti a rendszer zártságát! Ha tehát a rendszer az időfejlődés során mindvégig zárt, akkor be lehet látni, hogy az entrópia nem változik:

   $$\frac{dS[\hat{\rho}(t)]}{dt} = \frac{d}{dt}\Big(-k_B \mathrm{Tr}\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t)\Big) = 0. \tag{4.8}$$

   Ez azt jelenti, hogy a kvantummechanikai fejlődés, amelyet a von Neumann-egyenlet ír le, nem jár a mikroállapotra vonatkozó információ elvesztésével.

   A kijelentés akkor is érvényes, ha a kezdeti sűrűség-operátor nem az egzakt, hanem a becsült $\hat{\mathcal{R}}(t_0)$ operátor, s ekkor a levezetésben $\hat{\rho}(t)$-t a kvantummechanikai fejlesztéssel kapott $\hat{\rho}_{\mathcal{R}(t_0)}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\mathcal{R}}(t_0)$ sűrűség-operátorra kell cserélni:

   $$S[\hat{\rho}_{\mathcal{R}(t_0)}(t)] = S[\hat{\mathcal{R}}(t_0)]. \tag{4.9}$$

A kijelentés azonban nem túl sok értékkel bír, mert csak akkor alkalmazható, ha nem szüntettük meg átmenetileg sem a rendszer zártságát, azaz nem figyeltük meg a rendszert fejlődése közben.

2. **A sűrűség-operátor bármely pillanatban végzett becslése információvesztéssel jár.** Ha valamely rögzített időpillanatban az egzakt $\hat{\rho}$ sűrűség-operátort helyettesítjük az előítéletmentesen becsült $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátorral, akkor az azt jelenti, hogy nem lesz a becsült sűrűség-operátorban több információ a test mikroállapotára vonatkozóan, mint amennyi az egzakt sűrűség-operátorban van. Ez azért van így, mert amikor becslünk, akkor a becsült sűrűség-operátorral nem adjuk meg a fizikai mennyiségek teljes rendszere szerint osztályozott összes mikroállapot betöltési valószínűségét, hanem csupán azt, hogy a test állapotát milyen valószínűségekkel találjuk azokban az egyes alterekben, amelyeket néhány (a mellékfeltételek, ill. a zártsági feltételek által meghatározott) fizikai mennyiség értéke jelöl ki. Az egyes ilyen altereken belüli egyes állapotok betöltési valószínűségeit aztán eleve egyenlőnek tekintjük. Az elmondottak azt jelentik, hogy
$$S[\hat{\rho}] \leq S[\hat{\mathcal{R}}]. \tag{4.10}$$
Ha tehát adott pillanatban megfigyeljük a fizikai rendszert, mert megmérünk rajta néhány makroszkopikus mennyiséget, akkor nagyobb entrópiaértéket kapunk, mint amennyit az egzakt sűrűség-operátor ismeretében határoznánk meg elméleti úton. Egyenlőséget csak akkor kapnánk, ha a fizikai mennyiségek teljes rendszerét megmérve „becsülnénk" a sűrűség-operátort, azaz az egzakt sűrűség-operátort rekonstruálnánk.

   Ez a kijelentés is elég üres így önmagában, hiszen általában sosem tudjuk megmérni a fizikai mennyiségek teljes rendszerét, hogy annak birtokában eljussunk az egzakt sűrűség-operátorhoz. Így nem tudjuk, hogy az entrópia becsült értékét milyen „egzakt" entrópiaértékhez kell hasonlítani.

3. **A második főtétel.** Végül azonban összerakhatjuk a két előző állítást egyetlen, a részállításoknál tartalmasabb állítássá, ami kísérleti úton valóban ellenőrizhető. Vegyük azt a ténylegesen előforduló esetet, hogy a rendszert a kezdeti pillanatban megfigyeljük, és meghatározzuk becsült, kezdeti $\hat{\mathcal{R}}(t_0)$ sűrűség-operátorát. Az ehhez tartozó entrópia,
$$S_{\text{megfigyelt}}(t_0) \equiv S[\hat{\mathcal{R}}(t_0)] = -k_B \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(t_0) \ln \hat{\mathcal{R}}(t_0)\Big) \tag{4.11}$$
a t_0 kezdeti pillanatban megfigyelt entrópiának tekinthető. Ezután a rendszer zárt rendszerként fejlődik a $t > t_0$ időpillanatig, miközben a sűrűség-operátora a von Neumann-egyenlet szerint változik,
$$\hat{\rho}_{\mathcal{R}(t_0)}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\mathcal{R}}(t_0) \tag{4.12}$$
szerint. Az ehhez a sűrűség-operátorhoz tartozó entrópia az idő függvényében állandó fentebbi 1. állításunk értelmében, azaz értéke ugyanakkora marad, mint a kezdetben megfigyelt entrópiaérték:
$$S[\hat{\rho}_{\mathcal{R}(t_0)}(t)] = S_{\text{megfigyelt}}(t_0). \tag{4.13}$$

A t pillanatban azonban újra megfigyeljük a rendszert, és újra megmérünk rajta annyi fizikai mennyiséget, hogy az újonnan becsült $\hat{\mathcal{R}}(t)$ sűrűség-operátorral pontosan azoknak a fizikai mennyiségeknek a várható értékét kapjuk meg a t pillanatban is helyesen, mint amelyeket a $\hat{\mathcal{R}}(t_0)$ sűrűség-operátorral a kezdeti időpillanatban. A t pillanathoz tartozó, entrópiát az ezen mérések alapján becsült $\hat{\mathcal{R}}(t)$ sűrűség-operátor segítségével határozzuk meg:

$$S_{\text{megfigyelt}}(t) = S[\hat{\mathcal{R}}(t)]. \tag{4.14}$$

Itt azonban $\hat{\mathcal{R}}(t)$ becsült sűrűség-operátor, amely nem azonos a kvantummechanikai időfejlődéssel kapottal, $\hat{\mathcal{R}}(t) \neq \hat{\rho}_{\mathcal{R}(t_0)}(t)$. Az egzakt időfejlődéssel kapott sűrűség-operátornak a becsülttel történő helyettesítése azonban a 2. állításunk alapján nem jelenthet információnövekedést, azaz entrópiacsökkenést. Fenn kell tehát állnia az

$$S_{\text{megfigyelt}}(t) \geq S_{\text{megfigyelt}}(t_0) \tag{4.15}$$

egyenlőtlenségnek.

Ezt akartuk indokolni. A teljességhez hozzátartozik, hogy a kezdeti és végső pillanatban használt megfigyelési szintek lehetnek különbözőek, de annak a megszorításnak kell rájuk teljesülni, hogy ugyanazon néhány mennyiség várható értékének egyértelmű meghatározásához kell elégségesnek lenniük.

Azokat a folyamatokat, amelyek során a zárt rendszer entrópiája állandó marad, reverzibilis folyamatoknak nevezzük, azokat a folyamatokat pedig, amelyek során az entrópia nő, irreverzibilis folyamatoknak nevezzük.

4.2 Kvázisztatikus folyamatok

Kvázisztatikus folyamatokról akkor beszélünk, ha a test bizonyos paramétereit, vagy a kísérleti megvalósítása során alkalmazott külső környezet bizonyos paramétereit olyan lassan változtatjuk, hogy azok változásának karakterisztikus időtartamai sokkal nagyobbak, mint a testen belüli atomi (ill. szubatomi) mozgások karakterisztikus időtartamai. Ilyenkor a testnek van „ideje”, hogy az atomi (szubatomi) mozgások révén mindig felvegye a paraméterek megváltozott értékeihez tartozó egyensúlyi állapotot.

A kvázisztatikus folyamatot előidézheti a test Hamilton-operátorában szereplő paramétereknek (a külső tereknek) a lassú változtatása, és azon tartályok jellemző adatainak lassú változtatása, amelyekkel a test a folyamat során mindvégig közelítőleg egyensúlyban marad.

4.2.1 Kvázisztatikus reverzibilis munkavégzés

Vegyük először azt az esetet, amikor a rendszer a környezetével csak lassan változó külső terek révén hat kölcsön. Legyenek ezek adottak, mint az idő $\xi_j(t)$ ($j =$

$1,2,\ldots,n'$) függvényei. Ekkor a rendszernek létezik a Hamilton-operátora, de az a $\xi_j(t)$ paramétereken keresztül explicit módon függ az időtől:

$$\hat{H}(t) \equiv \hat{H}(\xi_j(t)). \tag{4.16}$$

Vizsgáljuk meg, hogy hogyan változik ilyenkor a test mikroállapotainak energiaspektruma az idő függvényében! Legyenek a kezdeti t_0 pillanathoz tartozó $\hat{H}(t_0)$ Hamilton-operátor stacionárius állapotainak időtől független hullámfüggvényei φ_k,

$$\hat{H}(t_0)\varphi_k = E_k(t_0)\varphi_k, \tag{4.17}$$

amelyek rendre az $E_k(t_0)$ energiasajátértékekhez tartoznak. A test kezdeti φ_k mikroállapotainak időfüggését a

$$i\hbar\partial_t\Psi_k(t) = \hat{H}(t)\Psi_k(t) \tag{4.18}$$

Schrödinger-egyenletnek a

$$\Psi_k(t_0) = \varphi_k \tag{4.19}$$

kezdőfeltételekhez tartozó megoldásai szolgáltatják. Tetszőleges, az időtől explicit módon, azaz a $\xi_j(t)$ ($j=1,2,\ldots,n'$) külső terek révén függő $\hat{F}(t)$ fizikai mennyiség várható értékének változására fennáll a

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\Psi_k(t)|\hat{F}(t)|\Psi_k(t)\rangle &= \left\langle\Psi_k(t)\middle|\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t),\hat{F}(t)] + \frac{\partial\hat{F}(t)}{\partial t}\middle|\Psi_k(t)\right\rangle \\
&= \left\langle\Psi_k(t)\middle|\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t),\hat{F}(t)] + \sum_{j=1}^{n'}\frac{\partial\hat{F}(t)}{\partial\xi_j}\frac{d\xi_j}{dt}\middle|\Psi_k(t)\right\rangle
\end{aligned} \tag{4.20}$$

összefüggés. Ha speciálisan az energia várható értékének időfüggésére vagyunk kiváncsiak, akkor az $\hat{F}(t) \Rightarrow \hat{H}(t)$ helyettesítéssel azt kapjuk, hogy

$$\frac{dE_k(t)}{dt} = \left\langle\Psi_k(t)\middle|\sum_{j=1}^{n'}\frac{\partial\hat{H}(t)}{\partial\xi_j}\frac{d\xi_j}{dt}\middle|\Psi_k(t)\right\rangle = \sum_{j=1}^{n'}\left\langle\Psi_k(t)\middle|\frac{\partial\hat{H}(t)}{\partial\xi_j}\middle|\Psi_k(t)\right\rangle\frac{d\xi_j}{dt}. \tag{4.21}$$

Ha a külső terek az idő függvényében végtelenül lassan változnak, akkor a jobb oldali várható érték kiszámításakor jó közelítés a kicsiny $\frac{d\xi_k}{dt}$ deriváltakban csak az elsőrendű tagokat figyelembe venni, azaz a várható érték kiszámítaásakor az időtől függő $\Psi_k(t)$ hullámfüggvényt a megfelelő φ_k időtől független hullámfüggvénnyel közelíteni: Ekkor

$$\frac{dE_k(t)}{dt} \approx \left\langle\varphi_k\middle|\sum_{j=1}^{n'}\frac{\partial\hat{H}(t)}{\partial\xi_j}\frac{d\xi_j}{dt}\middle|\varphi_k\right\rangle, \tag{4.22}$$

azaz a $\Psi_k(t)$ állapot energiája

$$E_k(t) \approx \langle\varphi_k|\hat{H}(\xi_j(t))|\varphi_k\rangle \tag{4.23}$$

csak a Hamilton-operátor explicit időfüggése miatt változik. **Azt mondhatjuk, hogy végtelenül lassan változó külső terek esetén a test minden mikroállapota továbbra is ugyanazokkal a kvantumszámokkal jellemzett φ_k állapot marad, de az állapot energiája nagyon lassan változik idő függvényében. Az ilyen fizikai rendszert adiabatikusnak nevezzük.** Az adiabatikus test k kvantumszámokkal jellemzett mikroállapotának energiája a

$$\frac{dE_k(t)}{dt} \approx \sum_{j=1}^{n'} \langle \varphi_k | \partial_{\xi_j} \hat{H}(\xi_j(t)) | \varphi_k \rangle \frac{d\xi_j}{dt} \tag{4.24}$$

összefüggés szerint változik a t idő függvényében.

Az adiabatikus közelítés akkor helytálló, ha a külső terek változásának τ karakterisztikus ideje sokkal nagyobb, mint a mikroállapot időfüggésének τ_k karakterisztikus ideje:

$$\tau \equiv \left| \frac{\xi_j}{\frac{d\xi_j}{dt}} \right| \gg \left| \frac{\hbar}{E_k} \right| \equiv \tau_k. \tag{4.25}$$

Gondoljuk el a fentiek alapján, hogy a t_0 kezdeti időpillanatban megadtuk a rendszert jellemző $\hat{\mathcal{R}}(t_0)$ sűrűség-operátorral jellemzett statisztikus sokaságot. Ha ezután a sokaság minden eleme a fenti módon fejlődik időben, akkor az egyes $|k\rangle$ mikroállapotok betöltési gyakoriságai nem fognak megváltozni. Ha a sokaság valamely eleme a $|k\rangle$ mikroállapotban volt, akkor abban is marad, csupán ennek a mikroállapotnak az energiája változik lassan. A betöltési valószínűségek változatlanságának ez a feltevése az ún. **adiabatikussági feltevés.** Ennek értelmében a t pillanathoz tartozó $\hat{\mathcal{R}}(t)$ sűrűségoperátornak nem szabad függenie az időtől (mivel a $|k\rangle$ bázisban a mátrixának diagonálisnak kell maradnia változatlan diagonális elemekkel). Ez azonban azt rója ki a sűrűség-operátorra, hogy olyan explicit időfüggéssel kell rendelkeznie, amely éppen kompenzálja azt az időfüggését, amellyel a $\xi_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots, n')$ külső terektől való függése miatt rendelkezik:

$$\hat{\mathcal{R}}(t_0) \equiv \hat{\mathcal{R}}(\xi_j(t); t). \tag{4.26}$$

Ennek következménye, hogy a külső terek kvázisztatikus változása esetén nem következik be entrópia-változás:

$$S(t_0) = S[\hat{\mathcal{R}}(t_0)] = S[\hat{\mathcal{R}}(\xi_j(t); t)] = S(t) \tag{4.27}$$

A külső terek kvázisztatikus változtatásának hatására végbemenő folyamat tehát reverzibilis folyamat. Másrészt a test energiájának várható értéke csak a külső tereken keresztül függ az időtől:

$$E(t) = \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(\xi_j(t); t)\hat{H}(\xi_j(t))\Big) = \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(t_0)\hat{H}(\xi_j(t))\Big) \equiv E(\xi_j(t)). \tag{4.28}$$

A test energiájának változási gyorsasága:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{d}{dt}\mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(\xi_j(t); t)\hat{H}(\xi_j(t))\Big) \\ &= \frac{d}{dt}\mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(t_0)\hat{H}(\xi_j(t))\Big) \\ &= \sum_{j=1}^{n'} \frac{d\xi_j}{dt}\mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{R}}(t_0)\partial_{\xi_j}\hat{H}(\xi_j)\Big). \end{aligned} \tag{4.29}$$

Ebben éppen felismerjük a testen a környezete által végzett rendezett munka kifejezését. Másrészt azonban azt is írhatjuk, hogy

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{j=1}^{n'} \frac{d\xi_j}{dt} \partial_{\xi_j} E(\xi_j(t)). \tag{4.30}$$

Azt kaptuk tehát, hogy kvázisztatikus reverzibilis munkavégzés esetén a test energiájának a várható értéke azon külső terek függvénye, amelyek végtelen lassú megváltozása révén történik a testen a munkavégzés. A test energiájának kvázisztatikus munkavégzés során bekövetkező megváltozása a külső terek által végzett rendezett munkával egyenlő,

$$dE = d'W, \tag{4.31}$$

összhangban a dinamikai folyamatok első főtételével. A munkavégzéshez minden kvázisztatikusan változó ξ_j külső tér

$$d'W_j = d\xi_j \partial_{\xi_j} E(\xi_1, \ldots, \xi_{n'}) \qquad j = 1, 2, \ldots, n' \tag{4.32}$$

járulékot ad. Eközben a rendszer $S(\xi_j(t); t)$ entrópiája állandó.

Az entrópia állandóságát még másképpen is megérthetjük. Mivel a test a külső terek minden aktuális értéke esetén fel tudja venni az aktuális egyensúlyi állapotát, azért a sűrűség-operátor előítéletmentes becslése a mikrokanonikus alakot eredményezi. Ekkor az entrópia az állapotsűrűség logaritmusával arányos,

$$S = k_B \ln g(E(\xi_j(t)), \xi_j(t)) + \text{const.} \tag{4.33}$$

Itt az állapotsűrűség a rendszer energiájának és a ξ_j külső tereknek a függvénye, ahol az energia maga is függvénye a külső tereknek. Az entrópia állandósága tehát

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{dS}{dt} = \partial_E S(E, \xi_j) \frac{dE}{dt} + \sum_{j=1}^{n'} \partial_{\xi_j} S(E, \xi_j) \frac{d\xi_j}{dt} \\ &= \sum_{j=1}^{n'} \Big(\partial_E S(E, \xi_{j'}) \ \partial_{\xi_j} E(\xi_{j'}) + \partial_{\xi_j} S(E, \xi_{j'}) \Big) \frac{d\xi_j}{dt} \end{aligned} \tag{4.34}$$

alakot ölt. Ez a kifejezés mutatja, hogy az entrópia azért marad állandó, mert az energiának a külső terektől való időfüggése az entrópiának olyan időfüggést ad, amely kompenzálja az entrópiának a külső terektől való explicit időfüggését. Leolvashatjuk továbbá a reverzibilis munkavégzésre vonatkozó

$$d'W_j = \partial_{\xi_j} E(\xi_{j'}) d\xi_j = -\frac{\partial_{\xi_j} S(E, \xi_{j'})}{\partial_E S(E, \xi_{j'})} d\xi_j \tag{4.35}$$

összefüggéseket is.

Az egyensúlyi sokaságok termodinamikai határesetben egyenértékűek. Ezt felhasználva, a makroszkopikus testen végzett kvázisztatikus reverzibilis munka kifejezéseit

$$d'W_j = \partial_{\xi_j} E(\xi_{j'}) d\xi_j = -T \partial_{\xi_j} S(E, \xi_{j'}) d\xi_j \tag{4.36}$$

alakban is írhatjuk. Ha $\xi = V$, akkor a mechanikai munka kifejezését kapjuk, $d'W_{\text{mech.}} = -pdV$, ahol az infinitezimális térfogatnövekedés arányossági tényezője a p nyomás negatívja:

$$p = -\partial_V E(S,N,V) = T\partial_V S(E,N,V). \tag{4.37}$$

Ha $\xi = N$, akkor az átlagos részecskeszám megváltozásához szükséges elemi munka $d'W = -\mu dN$ kifejezését kapjuk, ahol a

$$\partial_N E(S,N,V) = -T\partial_N S(E,N,V) = \mu \tag{4.38}$$

arányossági tényező éppem a kémiai potenciál, ami a következő fejezet eredményéből fog látszani.

4.2.2 Kvázisztatikus hőközlés

Vizsgáljuk most azt az esetet, amikor nincsenek külső terek, hanem a test additív megmaradó mennyiségek cseréjét biztosító tartályokkal van statisztikus egyensúlyban. Tegyük fel, hogy a tartályok és a test egyensúlyát jellemző Lagrange-multiplikátorok értékeit végtelenül lassan változtatjuk. Ekkor a test azok minden aktuális értéke esetén fel tudja venni az aktuális egyensúlyi állapotát, amelyet éppen az jellemez, hogy a Lagrange-multiplikátoroknak a testen és a tartályon felvett értékei azonosak minden pillanatban. Az egyszerűség kedvéért legyen a test a környezetével termikus és részecskekicserélő kölcsönhatás révén egyensúlyban. A tartályok végtelen lassan változó jellemzői ekkor a $\beta(t)$ inverz hőmérséklet (ill. a $T(t)$ hőmérséklet) és a $\mu(t)$ kémiai potenciál. Ezt a folyamatot úgy írhatjuk le, hogy a t_0 pillanatban becsült makrokanonikus

$$\hat{\mathcal{R}}_{\text{makrokan.}}(\beta(t_0),\mu(t_0);V) = \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}(\beta(t_0),\mu(t_0);V)} e^{-\beta(t_0)(\hat{H}_{\mathcal{N}} - \mu(t_0)\hat{\mathcal{N}})} \tag{4.39}$$

sűrűség-operátor a folyamat során úgy változik, hogy alakja minden későbbi $t > t_0$ időpillanatban megfelel a megváltozott Lagrange-multiplikátorokkal jellemzett makrokanonikus alaknak:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\text{makrokan.}}(\beta(t),\mu(t);V) = \frac{1}{Z_{\text{makrokan.}}(\beta(t),\mu(t);V)} e^{-\beta(t)(\hat{H}_{\mathcal{N}} - \mu(t)\hat{\mathcal{N}})}, \tag{4.40}$$

ahol

$$Z_{\text{makrokan.}}(\beta(t),\mu(t);V) = \mathrm{Tr}\Big(e^{-\beta(t)(\hat{H}_{\mathcal{N}} - \mu(t)\hat{\mathcal{N}})}\Big). \tag{4.41}$$

Itt a spúrt az időtől független $\hat{H}_{\mathcal{N}}$ Hamilton-operátor és $\hat{\mathcal{N}}$ részecskeszám-operátor közös sajátvektoraiból képezett, időben nem változó bázis szerint kell venni. Fontos, hogy tudatában legyünk: azzal hogy a sűrűség-operátor alakját az egyensúlyi, makrokanonikus alakúnak vettük minden időpillanatban, hallgatólagosan két dolgot is feltételeztünk,

1. a folyamat kvázisztatikusságát és
2. a folyamat reverzibilis voltát.

A reverzibilitás abban rejlik, hogy a β és a μ Lagrange-multiplikátorok értékeit eredeti kezdeti értékükre visszaváltoztatva, a rendszer visszanyeri eredeti sűrűség-operátorát, s így eredeti entrópiáját is, azaz visszatér eredeti állapotába.

A sűrűség-operátor makrokanonikus alakjának az az egyik következménye, hogy az entrópia t pillanatbeli értéke csak az

$$E(t) \;=\; \mathrm{Tr}\Big(\hat{H}_{\mathcal{N}}\hat{\mathcal{R}}_{\mathrm{makrokan.}}(\beta(t),\mu(t);V)\Big) \tag{4.42}$$

energián és az

$$N(t) \;=\; \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{N}}\hat{\mathcal{R}}_{\mathrm{makrokan.}}(\beta(t),\mu(t);V)\Big) \tag{4.43}$$

részecskeszámon keresztül függ az időtől:

$$S(t) = S_{\mathrm{makrokan.}}(E(t),N(t);V), \tag{4.44}$$

azaz az entrópiának nincsen explicit időfüggése. (Ez azért van így, mert $E(t)$ és $N(t)$ fenti kifejezései minden t pillanatban egyértelműen feloldhatók a $\beta(t)$ és $\mu(t)$ Lagrange-multiplikátorokra. Az így kapott $\beta(t) \equiv \beta(E(t),N(t);V)$, ill. $\mu(t) \equiv \mu(E(t),N(t);V)$ függvényeket helyettesítve a t pillanatban becsült sűrűség-operátorba, az csak az $E(t)$ és $N(t)$ paramétereken keresztül függ az időtől, s ugyanez mondható el a belőle képzett entrópiáról is.) Így az entrópia dt idő alatt bekövetkező megváltozása:

$$dS = \partial_E S(E,N;V)dE + \partial_N S(E,N;V)dN, \tag{4.45}$$

ahol a makroszkopikus test termodinamikai határesetében nem is szükséges jelölnünk, hogy az entrópia-függvény alakját éppen a makrokanonikus sokaság alapján találtuk meg.

Innen megkaphatjuk az energiának a megváltozását a vizsgált kvázisztatikus folyamatban:

$$dE_{\mathrm{kvazisztat.}} = \frac{dS}{\partial_E S(E,N;V)} - \frac{\partial_N S(E,N;V)}{\partial_E S(E,N;V)}dN. \tag{4.46}$$

Felhasználva a hőmérsékletnek a termodinamikai határesetben egyértelmű (sokaságtól független)

$$\frac{1}{T} = \partial_E S(E,N;V) \tag{4.47}$$

értelmezését, az energiaváltozás a vizsgált kvázisztatikus folyamatban:

$$dE_{\mathrm{kvazisztat.}} = TdS - \frac{\partial_N S(E,N;V)}{\partial_E S(E,N;V)}dN. \tag{4.48}$$

Itt a jobb oldal második tagjában felismerjük annak a kvázisztatikus, reverzibilis, rendezett munkának a kifejezését, amit akkor kapunk, ha a részecskeszámot változtatjuk végtelenül lassan N-ről $N+dN$-re:

$$d'W_N = -\frac{\partial_N S(E,N;V)}{\partial_E S(E,N;V)}dN = -T\partial_N S(E,N;V)dN. \tag{4.49}$$

Másrészt a makrokanonikus sokaság esetén érvényes összefüggések alapján ebben a kémiai potenciál lép fel arányossági tényezőként:

$$\mu = -T\partial_N S(E, N; V). \tag{4.50}$$

A részecskeszám infinitezimális megváltoztatásához szükséges kvázisztatikus reverzibilis munkavégzés tehát

$$d'W_N = \mu dN. \tag{4.51}$$

A vizsgált kvázisztatikus reverzibilis folyamat egyik tanulsága tehát az, hogy a kémiai potenciál kvázisztatikus változása egyenértékű a részecskeszám kvázisztatikus változtatásával és kvázisztatikus reverzibilis munkavégzés révén történik. Ugyanakkor a kvázisztatikus folyamatban az energiaváltozást összehasonlíthatjuk a dinamikai folyamatokra általánosan érvényes első főtétellel. Ekkor a jobb oldal első tagját, amelyet nem tudunk kapcsolatba hozni rendezett munkával, kénytelenek vagyunk a hőközléssel azonosítani. A kvázisztatikus reverzibilis folyamatban a testtel közölt hő:

$$d'Q_{\text{kvazisztat.,rev.}} = TdS \tag{4.52}$$

alakban fejezhető ki az entrópia megváltozásával.

Meg kell jegyezni, hogy reverzibilis hőközlés esetén a test entrópiája nő. Korábban akkor beszéltünk reverzibilis folyamatról, ha a zárt rendszer entrópiája nem változott a folyamat során. Ezzel az értelmezéssel úgy maradunk összhangban, hogy a reverzibilis hőközlés azt jelenti, hogy ha a hőtartályból és a vizsgált testből álló rendszer zárt, akkor ennek az egyesített rendszernek az entrópiája marad állandó.

5 TERMODINAMIKA

A termodinamika az egyensúlyi rendszerek és a kvázisztatikus folyamatok statisztikus fizikájának alkalmazása makroszkopikus rendszerekre.

A statisztikus fizika egyik fontos eredménye, hogy **a makroszkopikus rendszerek egyensúlyi sokaságai egyenértékűek.** Ez teszi lehetővé, hogy beszélhessünk az egyensúlyi rendszer **makroállapot**áról, amelyet már néhány additív makroszkopikus mennyiség egyértelműen jellemez, függetlenül attól, hogy a rendszer egyensúlyi állapota milyen körülmények között (hőtartályban, hő- és részecsketartályban, stb.) valósul meg. A rendszer egyensúlyi állapotát megadó ún. termodinamikai szabadsági fokok száma általában $O(1)$ nagyságrendű a mikroszkopikus szabadsági fokok óriási számával szemben. A makroállapotot meghatározó makroszkopikus mennyiségeket **állapothatározók**nak nevezzük. Az állapothatározók között a makroszkopikus fizikai rendszerre jellemző összefüggések állnak fenn, amelyeket **állapotegyenletek**nek nevezünk.

A termodinamika alkalmazásai között központi kérdés a makroszkopikus testek közötti energiaátadás ill. –átalakítás lehetséges módjainak és hatásfokának vizsgálata. A termodinamika törvényei meghatározzák, hogy a mechanikai, az elektromos, stb. energia hogyan alakítható át a testeket alkotó részecskék hőmozgásából adódó belső energiává, ill. az utóbbi hogyan alakítható vissza mechanikai munkává. Az energiafajták egymásba való átalakításának folyamatait azonban csak akkor lehet a termodinamika segítségével tárgyalni, ha a kezdeti és a végső egyensúlyi állapotot akarjuk összehasonlítani, vagy ha a folyamat kvázisztatikusan, egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül zajlik.

5.1 A termodinamikai határeset

A termodinamikában a makroszkopikus test fogalmához a termodinamikai határeset révén jutunk. A „nagy méretű”, V térfogatú, N részecskeszámú valóságos testet olyan testtel helyettesítjük gondolatban, amelyet a következőképpen konstruálunk:

1. Vesszük a valóságos statisztikus fizikai rendszer $N, V \to \infty$ határesetét $n = N/V =$áll. feltétel mellett, azaz a termodinamikai határesetét. Így az egyensúlyi állapotösszegen keresztül eljutunk a szabadenergia sűrűségéhez:

$$f_\infty(T;n) = -\lim_{N,V\to\infty, n=N/V=\text{const.}} \frac{k_B T}{V} \ln Z(T;N,V) \tag{5.1}$$

2. A termodinamikában a makroszkopikus test fogalmát a valóságos rendszerrel azonos $n = N/V$ sűrűségű olyan testként értelmezzük, amelynek szabadenergiája $F(T;N,V) = V f_\infty(T;n)$.

(A kanonikus sokaságot használtuk a termodinamikai határeset értelmezésére, de ugyanígy bármelyik másik egyensúlyi sokaság alapján is értelmezhetjük.)

A termodinamikai limesz létezésének a kérdését minden rendszer esetében konkrétan kell megvizsgálni és el kell dönteni, hogy létezik-e a szóbanforgó határérték.

A válasz a mindennapi környezetünkben előforduló gázok, folyadékok és szilárdtestek esetében általában igenlő. Ha a rendszert alkotó részecskék között rövid hatótávolságú erők (Van der Waals-erők, vagy árnyékolt Coulomb-erők) működnek, akkor létezik a termodinamikai limesz. Vannak azonban olyan rendszerek, amelyeknek nem létezik a termodinamikai limesze. Elképzelhető ugyanis, hogy a határérték képzéséhez szükséges egyre nagyobb méretű rendszerekben egy bizonyos kritikus méret meghaladása esetén

1. a vonzóerők hatása válik uralkodóvá és a rendszer összezuhan (erre gravitáló anyag esetén van példa: a gravitációs kollapszus);
2. a taszító erők hatása válik dominálóvá (például a kritikus tömeget meghaladó mennyiségű urán felrobban).

A termodinamikai határesetben a test makroszkopikus darabkái statisztikusan függetlenek, azaz egymástól függetlenül töltik be a mikroállapotaikat. Ezt a matematika nyelvén az fejezi ki, hogy a test sűrűség-operátora a makroszkopikus darabkái sűrűség-operátorainak szorzataként állítható elő. Erről már korábban beszéltünk anélkül ugyan, hogy nevén neveztük volna a termodinamikai határesetet. Azt is megmutattuk, hogy ilyenkor

1. a test állapotösszege a makroszkopikus részei állapotösszegeinek a szorzata,
2. a szabadenergiája a részei szabadenergiáinak az összege, és
3. az entrópiája a makroszkopikus darabkái entrópiáinak az összege.

5.2 Extenzív és intenzív mennyiségek

5.2.1 Definíciók

A statisztikus állapotösszeg logaritmusa a termodinamikai határesetben additívan tevődik össze a makroszkopikus test egyes makroszkopikus darabjaitól származó járulékokból. Ennek következtében bármely általánosított termodinamikai potenciál (az állapotösszeg logaritmusának $(-k_BT)$-szerese) és a belőle leszármaztatott energia, részecskeszám és entrópia is additív. **Extenzív mennyiségeknek nevezzük azokat az X mennyiségeket, amelyeknek az egész rendszert jellemző értéke úgy adódik ki, hogy össze kell adni a test makroszkopikus darabjain felvett értékeiket.**

Az extenzív mennyiségek térfogati sűrűségei és a Lagrange-multiplikátorok szerepét játszó mennyiségek (hőmérséklet, kémiai potenciál, nyomás stb.) értékei homogén rendszer minden egyes makroszkopikus darabján azonosak. **Azokat a mennyiségeket, amelyeknek az értéke a statisztikus egyensúlyban levő test minden makroszkopikus darabján azonos, intenzív mennyiségeknek nevezzük.**

A makroszkopikus test statisztikus egyensúlyi állapotát (makroszkopikusan) véges sok, mondjuk n darab additív megmaradó, azaz extenzív $X_1, \ldots, X_n$ mennyiség értékének megadásával határozhatjuk meg. Erről az egyensúlyi rendszer mikrokanonikus tárgyalása során győződhettünk meg, amikoris az X_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$

extenzív mennyiségek, mint a Hamilton-operátor rögzített értékű paraméterei jelentek meg a mikrokanonikus sűrűség-operátorban. **A termodinamikai test makroállapotának egyértelmű meghatározásához szükséges és elegendő extenzív mennyiségeket az extenzív állapothatározók teljes rendszerének nevezzük.** Később látni fogjuk, hogy az állapothatározók teljes rendszerét sokféleképpen meg lehet választani. Lehetséges olyan választás is, amikor intenzív mennyiségek is szerepelnek az állapothatározók teljes rendszerében.

5.2.2 Homogén függvények

Mielőtt az extenzív és az intenzív mennyiségek tulajdonságaira rátérünk, idézzük fel, hogy mit mond a matematika a **homogén függvényekről:**

1. Az $f(x_1, x_2, \ldots, x_s)$ függvényt n-**edrendű homogén függvény**nek nevezzük, ha tetszőleges valós $\alpha > 0$ esetén:

$$f(\alpha x_1, \alpha x_2, \ldots, \alpha x_s) \quad = \quad \alpha^n f(x_1, x_2, \ldots, x_s). \tag{5.2}$$

2. Az $f(x_1, x_2, \ldots, x_s)$ n-edrendű homogén függvényre érvényes **Euler tétele:**

$$\sum_{i=1}^{s} \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i \quad = \quad n f(x_1, x_2, \ldots, x_s). \tag{5.3}$$

   Euler tételét úgy láthatjuk be, hogy az n-edrendű homogén függvény definícióját jelentő (5.2) egyenlet mindkét oldalát deriváljuk az α paraméter szerint és a kapott egyenletet az $\alpha = 1$ értéknél vesszük.

5.2.3 Tulajdonságok

Vegyük sorra az extenzív és intenzív mennyiségek néhány fontos tulajdonságát:

1. **Extenzív mennyiségek hányadosa intenzív mennyiség.** Pl. az extenzívek térfogatsűrűsége intenzív:

$$\rho_{X\alpha} = \frac{X_\alpha}{V_\alpha} = \frac{\alpha X}{\alpha V} = \frac{X}{V} = \rho_X. \tag{5.4}$$

2. **Bármely y intenzív mennyiség a makroállapot egyértelmű megadásához szükséges és elegendő $X_1 \ldots X_n$ extenzív mennyiségeknek $y = y(X_1, \ldots X_n)$ homogén nulladrendű függvénye:**

$$y_\alpha = y\left(X_{1\alpha}, \ldots, X_{n\alpha}\right) = y\left(\alpha X_1, \ldots, \alpha X_n\right) = y\left(X_1 \ldots X_n\right). \tag{5.5}$$

3. **Intenzív mennyiségek bármely függvénye intenzív mennyiség.**
4. **Egyetlen extenzív mennyiséget sem lehet előállítani csak intenzív mennyiségek függvényeként.**

5. **Ha $X_1, \ldots, X_n$ a makroállapot egyértelmű megadásához szükséges és elegendő extenzív mennyiségek, akkor tetszőleges $X = X(X_1, \ldots, X_n)$ függvényük akkor és csak akkor extenzív mennyiség, ha az $X_1, \ldots, X_n$ változók homogén elsőrendű függvénye.** Csakugyan, ha X homogén elsőrendű függvény, akkor

$$X_\alpha = X(\alpha X_1, \ldots, \alpha X_n) = \alpha X(X_1, \ldots, X_n). \tag{5.6}$$

Másrészt, ha X extenzív, akkor

$$X_\alpha = \alpha X \quad \text{azaz} \quad X(\alpha X_1, \ldots, \alpha X_n) = \alpha X(X_1, \ldots, X_n). \tag{5.7}$$

6. **A független intenzív mennyiségek száma kisebb, mint a független extenzív mennyiségek száma.** Legyenek $X_1 \ldots, X_n$ a makroállapot egyértelmű jellemzéséhez szükséges és elegendő extenzív mennyiségek, továbbá $y_1, \ldots, y_n$ ugyanennyi darab, tetszőleges intenzív mennyiség. Utóbbiak az $X_1 \ldots, X_n$ változók homogén nulladrendű függvényei, így

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial y_k}{\partial X_i} X_i = 0. \tag{5.8}$$

Ennek az egyenletrendszernek akkor és csak akkor létezik adott $\partial y_k / \partial X_i$ együtthatók esetén nem triviális megoldása, ha az együtthatók mátrixának determinánsa eltűnik:

$$\frac{\partial(y_1, \ldots, y_n)}{\partial(X_1, \ldots, X_n)} = 0. \tag{5.9}$$

Ez viszont azt jelenti, hogy $y_1, \ldots, y_n$ nem független függvényrendszer.

7. Az előző pontból következik, hogy **az állapothatározók bármely teljes rendszere legalább egy extenzív mennyiséget tartalmaz.** Ez lehet pl. a térfogat vagy a részecskeszám.

8. **Az extenzív mennyiségek térfogati sűrűsége független a térfogattól.** Csakugyan, ρ_X intenzív, azaz

$$\rho_{X\alpha} = \frac{X_\alpha}{V_\alpha} = \frac{X(\alpha E, \alpha V, \alpha N, \ldots, \alpha X_n)}{\alpha V} = \rho_X \tag{5.10}$$

bármely α-ra, így $\alpha = 1/V$-re is, azaz

$$(\rho_X)_{1/V} = X(E/V, 1, N/V, \ldots, X_n/V) \equiv \rho_X(\rho_E, \rho_N, \ldots, \rho_{X_n}). \tag{5.11}$$

Ha a makroállapot egyértelműen jellemezhető n darab extenzív mennyiséggel, akkor helyettük $n-1$ intenzívet is használhatunk, amelyeket úgy kapunk, hogy a térfogatot elhagyjuk és a többi extenzív térfogati sűrűségét vesszük.

5.3 Az entrópia-állapotfüggvény

Korábban azt tanultuk meg, hogy ha a rendszer nincsen éppen fázisátalakulási pont közelében, akkor termodinamikai határesetben a különböző egyensúlyi sokaságokkal való leírásai egyenértékűek.

Egy makroszkopikus rendszert gondolatban mindig két részre bonthatunk, s az egyik részét tekinthetjük a vizsgált alrendszernek, a másik részt pedig a környezetének. A részeket jellemző extenzív mennyiségek fluktuációi egyensúlyi rendszer termodinamikai határesetében elhanyagolhatóak. Éppen ennek köszönhető, hogy termodinamikai határesetben a különböző, egyensúlyi statisztikus sokaságok egyenértékűvé válnak. Ugyanakkor fázisátalakulási pont környezetében ezek a fluktuációk összemérhetőkké válhatnak a részeket jellemző extenzív mennyiségek értékeivel. Ilyenkor a részek között megszűnik az egyensúly.

Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűségének következménye, hogy **egyensúlyi rendszer termodinamikai határesetében egyértelműen létezik az entrópia-állapotfüggvény,** amely csak az extenzív mennyiségek függvénye. Az egyensúly statisztikus módszerrel történő vizsgálatakor már beláttuk, hogy ez az entrópiafüggvény invertálható az energiára (belsőenergiára) nézve. Ez **a termodinamika első főtételének első állítása: létezik a belsőenergia, mint állapotfüggvény.**

Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűségének egyik következménye az is, hogy a rendszert jellemző intenzívek közül azok, amelyek a statisztikus tárgyalásban Lagrange-multiplikátorok szerepét játszották, kifejezhetők az állapotsűrűség logaritmikus deriváltjaiként. Valóban, termodinamikai limeszben

$$S = k_B \ln g(X_1 = U, X_2 = V, X_3 = N) + \text{const.} \tag{5.12}$$

alakban is írhatjuk az entrópiát. Másrészt viszont

$$\lambda_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{5.13}$$

alakúak a Lagrange-multiplikátorok. Konkrét esetekben innen

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \frac{\partial \ln g(U,V,N)}{\partial U} \\
-\frac{p}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = k \frac{\partial \ln g(U,V,N)}{\partial V} \\
\frac{\mu}{T} &= \frac{\partial S}{\partial N} = k \frac{\partial \ln g(U,V,N)}{\partial N},
\end{aligned} \tag{5.14}$$

ahol T a hőmérséklet, p a nyomás, μ a kémiai potenciál. (Az egyszerűség kedvéért olyan esetet vettünk, amikor a makroállapot egyértelmű megadásához az extenzív mennyiségek (U, N, V) hármasa szükséges és elegendő. A továbbiakban is ennél maradunk. A megfelelő összefüggések általánosítása kézenfekvő olyan esetekre, amikor a makroállapot egyértelmű jellemzéséhez háromnál több extenzív állapothatározót kell használni.)

5.4 A termodinamika nulladik főtétele

Az egyensúlyi rendszer statisztikus fizikai tárgyalása során láttuk, hogy az egyensúlyi rendszer entrópiája értelmezhető, mint az additív makroszkopikus állapothatározók függvénye:

$$S = S(X_1 = E, X_2 = V, X_3 = N). \tag{5.15}$$

Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűsége a termodinamikai limeszben pedig azt jelenti, hogy ez a függvénykapcsolat a rendszerre jellemző **állapotfüggvény**. Az entrópia-állapotfüggvény ezen alakja azt mondja, hogy a makroszkopikus egyensúlyi rendszer véges sok X_i $(i = 1, 2, 3)$ extenzív állapothatározó segítségével kimerítően jellemezhető. Ez valóban így van, hiszen ha ezt az $S(X_i)$ függvényt ismerjük, akkor bármelyik egyensúlyi statisztikus sokasághoz tartozó Lagrange-multiplikátorokat elő tudjuk állítani az $S(X_i)$ entrópia-függvény parciális deriváltjaiként, azaz ugyanezen extenzív mennyiségek függvényeiként. Ez viszont azt jelenti, hogy rendelkezésünkre áll a statisztikus átlagoláshoz szükséges, az előítéletmentes becslés elvének eleget-tevő, egyensúlyi sűrűség-operátor, $\hat{\mathcal{R}}(E, V, N)$, mint az (E, V, N) paraméterektől függő operátor. Tetszőleges makroszkopikus dinamikai mennyiség ilyen sűrűség-operátorral végzett átlagolás eredménye, s így maga is az X_i extenzívek függvénye:

$$\bar{O} = \mathrm{Tr}[\hat{O}\hat{\mathcal{R}}(E, V, N)] \equiv \bar{O}(X_i). \tag{5.16}$$

Másrészről, a statisztikus tárgyalás során bevezetett Lagrange-multiplikátorok, mint a rendszert jellemző intenzív mennyiségek, szintén az X_i extenzívek függvényei.

Létezik tehát az extenzívek egy teljes rendszere, amellyel a termodinamikai makroállapot jellemezhető.

A termodinamika nulladik főtétele kimondja, hogy a statisztikus egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer minden kölcsönhatásához tartozik egy extenzív, amelynek cseréje jellemzi a kölcsönhatást, és egy intenzív, amely a kölcsönhatás során kiegyenlítődik. Ez a kanonikus ill. a makrokanonikus sokaság alkalmazásával, ill. azok általánosításaival azonnal kiadódik.

5.5 A termodinamika első főtétele

Mégegyszer hangsúlyozzuk, hogy az entrópia-állapotfüggvény egyértelmű létezése annak köszönhető, hogy az egyensúlyi statisztikus sokaságok a termodinamikai limeszben egyenértékűek. Ez biztosítja, hogy mindig ugyanahhoz az entrópia-függvényhez jutunk, akármilyen környezetben vizsgáljuk is a rendszer egyensúlyát.

Még általánosabban mondhatjuk: a termodinamikai limesz létezése (kvázi)egyensúlyi rendszer esetén azt jelenti, hogy **léteznek a rendszert jellemző, egyértelműen (a használt statisztikus sokaságtól függetlenül) meghatározott** $\Omega(\lambda_i, X_j) = -k_B T \ln Z(\lambda_i; X_j)$ **termodinamikai potenciálok,** mint a λ_i Lagrange-multiplikátorok és az X_j additív megmaradó mennyiségek függvényei. A mellékfeltételekből a λ_i-k kifejezhetők, mint a megfelelő X_i additív megmaradó mennyiségek függvényei. Az egyes termodinamikai potenciálok a termodinamikai limeszben a rendszerre jellemző állapotfüggvények, amelyek függetlenek a környezettől. A változóikat azonban akkor választjuk meg a legtermészetesebb módon, ha visszaemlékezünk a mellékfeltételekre, amelyek mellett kellett az előítéletmentes becslést ahhoz elvégezni, hogy az adott termodinamikai potenciált kapjuk eredményül, mint az állapotösszeg negatív logaritmusának $k_B T$-szeresét. **A termodinamikai potenciálokat**, ha másképpen nem jelöljük, akkor **mindig természetes változóik függvényeként fogjuk tekinteni.** A változók természetes választása tekintetében a statisztikus leírás megmutatta, hogy az extenzívekkel történő állapotjellemzés zárt rendszer esetén kézenfekvő. Ha a rendszer bizonyos extenzívek cseréjére nézve nyitott, akkor a kanonikus sokaság általánosításával történhet a leírása. Ez automatikusan olyan állapotleíráshoz vezet, hogy az $\Omega = \Omega(y_1 = T, y_2, \ldots, y_\ell, X_{\ell+1}, \ldots, X_n)$

állapotfüggvény (termodinamikai potenciál) azon ℓ darab intenzívtől függ, amelyek a környezettel való kölcsönhatásban ki tudnak egyenlítődni. Ugyanakkor $X_{\ell+1}, \ldots, X_n$ olyan extenzívek, amelyek cseréjére nézve a rendszer zárt.

A rendszer egyensúlyi állapotainak sokaságában definiálhatunk mindig a mellékfeltételekhez illeszkedő koordinátarendszert. Ez éppen azokat az intenzíveket tartalmazza, amelyek a mellékfeltételek figyelembe vételéhez szükségesek, mint Lagrange-multiplikátorok. Ezenkívül azok az extenzív állapothatározók szerepelnek, amelyek cseréjét a környezettel való kölcsönhatás nem teszi lehetővé.

Ha egyszer valamilyen mellékfeltételeket kiróva eljutottunk az állapothatározók egy teljes rendszeréhez, akkor koordináta-transzformációt hajthatunk végre és áttérhetünk az állapothatározók egy másik rendszerére.

A statisztikus leírás során láttuk, hogy az egyensúlyi állapotok sokaságában végrehajtott koordináta-transzformációhoz más statisztikus sokaság (más mellékfeltételek) használata asszociálható. Ha más sokaságot használunk, akkor a leírás kiinduló pontjául szolgáló állapotösszeg, ill. annak negatív logaritmusa, a releváns termodinamikai potenciál is más. Az egyes termodinamikai potenciálok között Legendre-transzformációk teremtenek kapcsolatot.

A termodinamika első főtétele kimondja, hogy létezik a belsőenergia, mint állapotfüggvény, és ennek megváltozása a rendszeren végzett rendezett munka és a rendszerrel közölt hő összege. Az első állítás, a belsőenergiának, mint állapotfüggvénynek a létezése, abból következik, hogy az $S = S(U, X_2, \ldots, X_n)$ függvénykapcsolat invertálható az U változóban:

$$U = U(S, X_2, \ldots, X_n). \tag{5.17}$$

Ezt láttuk a kanonikus sokaság vizsgálata során. A második állítás az energia lokális megmaradását jelenti, amelyet már a dinamikai folyamatokra általános érvénnyel bizonyítottunk. Így az nyilván a makroszkopikus rendszerek kvázisztatikus folyamataira, ill. egyensúlyi kezdő- és végállapotot összekötő folyamataira is igaz.

Az entrópia-állapotfüggvény és a belsőenergia- állapotfüggvény egyértelmű létezésének további fontos következménye, hogy a

$$T = \partial_S E(S, V, N) \equiv T(S, V, N) \tag{5.18}$$

hőmérséklet is egyértelmű függvénye a test makroállapotát egyértelműen meghatározó extenzív állapothatározóknak. Ez a függvénykapcsolat „abszolút", mert értelmezése sem nem kötődik speciális mérési módszerhez, sem pedig az egyensúly statisztikus fizikai leírásához használt sokaságok valamelyikéhez. A fent értelmezett T hőmérsékletet ezért **abszolút hőmérsékletnek** nevezzük.

5.6 A belsőenergia és a termodinamikai potenciálok

5.6.1 A belsőenergia

Mint már arról szó volt, az $S = S(U, V, N)$ entrópia-függvény a belsőenergiára nézve invertálható:

$$U = U(S, V, N). \tag{5.19}$$

A belsőenergia á;;apotfüggvény, mint extenzív mennyiség, a változóiként szereplő extenzív mennyiségek homogén elsőrendű függvénye, úgyhogy

$$U=\frac{\partial U}{\partial S}S+\frac{\partial U}{\partial V}V+\frac{\partial U}{\partial N}N. \tag{5.20}$$

Másrészt a belsőenergia teljes differenciálja:

$$dU=\frac{\partial U}{\partial S}dS+\frac{\partial U}{\partial V}dV+\frac{\partial U}{\partial N}dN. \tag{5.21}$$

Az utóbbi kifejezést összehasonlíthatjuk az extenzív mennyiségek infinitezimális megváltozásával járó kvázisztatikus energiaközlés

$$dU=d'Q_{\text{kvazisztat.,rev.}}+d'W_{\text{kvazisztat.}}=TdS-pdV+\mu dN \tag{5.22}$$

kifejezésével. A belsőenergia megváltozásának kétféle felírását összehasonlítva:

$$T=\frac{\partial U}{\partial S},\qquad p=-\frac{\partial U}{\partial V},\qquad \mu=\frac{\partial U}{\partial N},\quad \dots \tag{5.23}$$

adódik. **A belsőenergia tehát**

$$U=TS-pV+\mu N \tag{5.24}$$

alakú, ahol minden tag egy termodinamikai kölcsönhatásból származik, az adott kölcsönhatásban átadásra kerülő extenzív mennyiség és a kölcsönhatás során kiegyenlítődő, megfelelő intenzív mennyiség szorzata.

5.6.2 Termodinamikai potenciálok

A belsőenergiából leszármaztatott legfontosabb **termodinamikai potenciálok:**

1. **szabad energia:** $F=U-TS=-pV+\mu N$,
2. **entalpia:** $H=U+pV=TS+\mu N$,
3. **szabad entalpia:** $G=H-TS=\mu N$,
4. **(szűkebb értelemben vett) termodinamikai potenciál:** $\Omega=U-TS-\mu N=pV$.

A termodinamikai potenciálok az (5.23) összefüggések miatt a belső energia Legendre-transzformáltjai (ld. B függelék). Következésképpen az alábbi differenciális összefüggések állnak fenn:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT-pdV+\mu dN,\\ dH &= SdT+Vdp+\mu dN,\\ dG &= -SdT+Vdp+\mu dN,\\ d\Omega &= -SdT-pdV-Nd\mu. \end{aligned} \tag{5.25}$$

5.7 A termodinamika harmadik főtétele

5.7.1 Az entrópia abszolút zérus hőmérsékleten

A termodinamika harmadik főtétele értelmében a termodinamikai rendszer entrópiája a zérus abszolút hőmérséklet felé tartva zérushoz tart.

A fizikai rendszerek kvantummechanikai alapállapotának energiája, E_0, a rendszer minimális energiájú állapota. Az alapállapot általában nem elfajult, vagy ha elfajult, akkor elfajultságának foka a rendszer szabadsági fokai s számának nagyságrendjébe esik.

Az eddigiekben általában $E \gg E_0$ energián, ún. makroszkopikus energiaskálán vizsgáltuk a rendszerek viselkedését. Láttuk, hogy a transzlációs szabadsági fokokkal rendelkező rendszerek esetén $E \gg E_0$ energián az entrópia $S = k_B \ln \Gamma \sim k_B s$ nagyságrendű, ahol Γ az E energiájú rendszer mikroállapotainak száma. Ugyanakkor $E \sim E_0$ energián a rendszer mikroállapotainak száma $\Gamma \sim s$ nagyságrendbe esik, s így $S \sim k_B \ln s$. Makroszkopikus testek esetében $\ln s \ll s$ (pl. ha $s = 10^{23}$, akkor $\ln s = \mathcal{O}(10)$). Ezért makroszkopikus testekre jó közelítéssel igaz, hogy

$$S \to 0, \quad \text{ha} \quad E \to E_0, \qquad (\text{ill. } U \to U_0). \tag{5.26}$$

Láttuk, hogy a hőtartállyal termikus egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer energiaingadozásai csak akkor elhanyagolhatók, ha a rendszer állandó térfogathoz tartozó fajhője pozitív. Ekkor

$$\frac{\partial U}{\partial T} > 0 \tag{5.27}$$

és

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U}\frac{\partial T}{\partial \beta} &= -\frac{1}{k\beta^2}\frac{\partial \beta}{\partial U} > 0, \\ \frac{1}{k}\frac{\partial \beta}{\partial U} &= \frac{\partial^2 \ln g}{\partial U} < 0. \end{aligned} \tag{5.28}$$

Ez azt jelenti, hogy mindazon testek esetén, amelyek termodinamikai határesetben kanonikus sokasággal tárgyalhatók, a hőmérséklet az energiának növekvő függvénye. Pontosan ez a tulajdonság biztosítja, hogy kanonikus sokaságban az energiaeloszlás Gauss-függvénnyel közelíthető.

A fenti tulajdonságból következik, hogy $U \to U_0$ esetén T is lecsökken és megközelít egy T_0 értéket. T_0-ra nézve a következőket mondhatjuk:

A rendszer állapotsűrűsége az E_0 energián $g(E_0) \approx 0$. Legyen d_1, ill. d_0 rendre a rendszer első gerjesztett állapotának, ill. alapállapotának elfajultsági foka, E_1 az első gerjesztett állapot energiája. Becslésként írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} g(E_1) &\approx \frac{d_1 - d_0}{E_1 - E_0}, && (5.29) \\ \beta_0 = \frac{1}{g}\frac{\partial g}{\partial E}\,|_{E\to E_0} &\simeq \frac{E_1 - E_0}{d_1 - d_0}\frac{\frac{d_1 - d_0}{E_1 - E_0} - 0}{E_1 - E_0} \approx \frac{1}{E_1 - E_0}. && (5.30) \end{aligned}$$

Olyan energiaegységekben, amelyben a makroszkopikus test energiáját mérjük, az $E_1 - E_0$ energiakülönbség nagyságrendje $1/s$, hiszen az első gerjesztett állapot általában a legalacsonyabban fekvő egyrészecskés gerjesztéssel nyerhető. Ezen a makroszkopikus energiaskálán β_0 nagy szám ($\to \infty$), és a reciprokára $T_0 \approx 0$ jó közelítésnek vehető. Az entrópia tehát jó közelítéssel eleget tesz a

$$\textbf{ha} \qquad T \to 0^+, \qquad \textbf{akkor} \qquad S \to 0 \tag{5.31}$$

tulajdonságnak. Ez **a termodinamika harmadik főtétele.**

Fontos gyakorlati kérdés, hogy ténylegesen milyen kicsi az a hőmérséklet, amelyre a fenti határérték teljesül. Szilárdtestek esetében a magspinek játszhatnak ebből a szempontból különösen érdekes szerepet. Tegyük fel, hogy az anyagot felépítő atomok magjai 1/2 spinűek. A magspinek általában nem vesznek részt mindazokban a kölcsönhatásokban, amelyek segítségével a rendszer alacsony ($\sim 1K$) hőmérsékletre lehűthető. Ezért ezen a T_0 hőmérsékleten a rendszernek még mindig 2^N mikroállapota lehetséges a magspinek különböző állásának megfelelően. Így $T \to T_0$ hőmérsékleten az entrópia egy a rendszer egyéb, makroszkopikus jellemzőitől független, állandó értékhez tart. Csak rendkívül erős mágneses tér alkalmazásával állíthatók be a magspinek egy irányba és csökkenthető lényegesen tovább a rendszer hőmérséklete (kb. $\sim 10^{-3}K$ közelébe).

5.8 Hőkapacitás, fajhő

5.8.1 A hőkapacitás és a fajhő fogalma

A termodinamika gyakorlati alkalmazásaiban fontos szerep jut olyan folyamatoknak, amelyek során valamelyik állapothatározó értéke állandó, mint pl.

1. **izoterm folyamat**, amikor a hőmérséklet állandó, $T =$áll.;
2. **adiabatikus folyamat**, amikor az entrópia állandó, $S =$áll.;
3. **izobár folyamat**, amikor a nyomás állandó, $p =$áll.;
4. **izochór folyamat**, amikor a térfogat állandó, $V =$áll.

A hőkapacitás azt méri, hogy az infinitezimális dT hőmérsékletváltozás előidézéséhez mekkora $d'Q$ hőmennyiséget kell a rendszerrel közölni olyan folyamat során, amelyben a rendszer valamely ξ állapotjellemzőjét állandó értéken tartjuk:

$$C_\xi = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_\xi = C_\xi(T, \xi). \tag{5.32}$$

Homogén rendszer esetén a hőkapacitás arányos a rendszer V térfogatával. **A fajhő a térfogategység hőkapacitása:**

$$c_\xi = \frac{1}{V} C_\xi. \tag{5.33}$$

Különösen gyakran használt mennyiség az

1. **állandó térfogati fajhő** ($V, N =$ áll.):

$$c_V = \frac{1}{V}\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial u(T,\rho)}{\partial T}, \qquad (5.34)$$

és az

2. **állandó nyomáshoz tartozó fajhő** ($p, N =$ áll.):

$$c_p = \frac{1}{V}\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial h(T,\rho)}{\partial T} \qquad (5.35)$$

Nem nehéz belátni, hogy **az állandó nyomáshoz tartozó fajhő mindig nagyobb, mint az állandó térfogathoz tartozó fajhő:**

$$c_p > c_V. \qquad (5.36)$$

5.9 Az állapotegyenlet

A termodinamikai limeszben az egyensúlyi rendszert megadhatjuk a belsőenergia-állapotfüggvény segítségével. Hangsúlyozzuk újra, hogy a rendszer mikroszkopikus modelljének statisztikus fizikai tárgyalásából egyértelműen következik a belsőenergia-állapotfüggvény $U(X_1, \ldots, X_n)$ alakja! Belőle a további termodinamikai potenciálok Legendre-transzformációval nyerhetők. Ezek bármelyikének ismerete a rendszer termodinamikai viselkedésének kimerítő leírását teszi lehetővé.

Az állapotfüggvények bármelyikéből ún. **állapotegyenletek**et származtathatunk le. Ismeretes, hogy a belső energia felírható

$$U = \sum_{i=1}^{n} y_i X_i = TS - pV + \mu N + \ldots \qquad (5.37)$$

alakban. Az $U(X_1 \ldots X_n)$ függvény explicit alakjának ismeretében deriválással az összes intenzív mennyiséget megkaphatjuk, mint az extenzívek explicit függvényét:

$$y_i \equiv y_i(X_1, \ldots, X_n) = \frac{\partial U(X_1, \ldots, X_n)}{\partial X_i}, \quad (i = 1, \ldots, n). \qquad (5.38)$$

Láttuk, hogy ezen n függvény közül csak $n-1$ tekinthető lineárisan függetlennek.

Az $n-1$ intenzív megadása, mint az extenzívek függvénye, egyenértékű tehát a belsőenergia-függvény megadásával. Az $n-1$ intenzív explicit alakját szokták ezért állapotegyenleteknek nevezni.

A gyakorlatban az entrópia nehezen mérhető. Így az állapotegyenletekben célszerű a hőmérsékletet használni változóként. A belsőenergia megadásával természetesen egyenértékű bármely általánosított termodinamikai potenciál megadása is. Például kiindulhatunk a szabadenergia

$$F = F(T, V, N, \ldots) = U - TS = -pV + \mu N + \ldots \qquad (5.39)$$

alakjából, amelyre

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN + \ldots \tag{5.40}$$

Az $n-1$ darab intenzívet elegendő megadnunk, mint $(T, V, N, \ldots)$ függvényét:

$$p = p(T, V, N, \ldots) = p(T, \rho_N, \ldots) \tag{5.41}$$

$$\mu = \mu(T, V, N, \ldots) = \mu(T, \rho_N, \ldots)$$

$$\vdots \tag{5.42}$$

Mivel az intenzívek az extenzívek homogén nulladrendű függvényei, így nem függnek a V térfogattól és a többi extenzívtől csak azok sűrűsége révén függnek. Ezért **az intenzívek valójában a T hőmérséklet és $n-2$ extenzív sűrűségének a függvényei.**

Megfordítva is igaz, bár itt nem bizonyítjuk: az állapotegyenletekből meg lehet konstruálni a termodinamikai potenciálokat. Ez azért fontos, mert az állapotegyenleteket tudjuk közvetlenül kimérni. A termodinamikai potenciálok, azaz az állapotfüggvények kimérése közvetett eljárással történik. Ennek első lépése az állapotegyenletek kimérése, a második lépése az állapotegyenletekből a termodinamikai potenciálok rekonstrukciója.

5.10 A termodinamika második főtétele

A termodinamika második főtétele úgy szól, hogy zárt rendszer entrópiája egyensúlyi állapotban maximális.

A statisztikus fizikában, a dinamikai folyamatokra kimondott második főtétel értelmében zárt rendszer entrópiája nem csökkenhet, ha a kezdeti és a végállapotban megfigyelt entrópiákat hasonlítjuk össze. Ezért egy zárt rendszerben, ha az nem egyensúlyi, változhat az entrópia, de csak nőhet. Másrészt, ha beállt az egyensúlyi állapot, akkor az entrópia már nem változik. Ezért egyensúlyi állapotban az entrópia maximális zárt rendszer esetén.

5.10.1 Az entrópia maximumának szükséges feltétele

A termodinamikai leírás csak egyensúlyi vagy csaknem egyensúlyi rendszerekre vonatkozik. Az ilyen rendszert gondolatban sok kicsiny, de még makroszkopikus darabra bonthatjuk. Ezekről feltesszük, hogy lokálisan egyensúlyiak. A rendszer minden egyes makroszkopikus darabkája rendelkezik önálló $S^{[a]} \equiv S^{[a]}(E^{[a]}, V^{[a]}, N^{[a]})$ entrópia-állapotfüggvénnyel. Képzeljük el, hogy a rendszer egyes darabkái valamilyen, az egyensúlyihoz közeli $E^{[a]}, V^{[a]}, N^{[a]}$ $(S^{[a]})$ adatokkal jellemzett állapotokban vannak. Az így kapott rendszer többnyire nem egyensúlyi. A teljes $\hat{\mathcal{R}}$ sűrűség-operátor,

$$\hat{\mathcal{R}} = \prod_a \hat{\mathcal{R}}^{[a]}, \tag{5.43}$$

az egyes darabkák $\hat{\mathcal{R}}^{[a]}$ sűrűség-operátorainak szorzata, mert a darabkák termodinamikai határesetben statisztikusan függetlenek. Ennek következménye, hogy a rendszer entrópiája az egyes makroszkopikus darabok entrópiájának összege:

$$S(E,V,N) \;=\; \sum_a S^{[a]}(E^{[a]},V^{[a]},N^{[a]}), \tag{5.44}$$

ahol

$$E=\sum_a E^{[a]}, \qquad V=\sum_a V^{[a]}, \qquad N=\sum_a N^{[a]}. \tag{5.45}$$

Az egyensúlyi állapot akkor áll be, ha az energia, részecskeszám, térfogat úgy oszlik el az egyes makroszkopikus darabokon, hogy az entrópia maximálissá válik. Ennek szükséges feltétele, hogy

$$\delta\psi=\delta\left(S-k_B\beta E+k_B\beta pV-k_B\beta\mu N\right)=0, \tag{5.46}$$

azaz

$$\sum_a\left[\left(\frac{\partial S^{[a]}}{\partial E^{[a]}}-k_B\beta\right)\delta E^{[a]}+\left(\frac{\partial S^{[a]}}{\partial V^{[a]}}+k_B\beta p\right)\delta V^{[a]}+\left(\frac{\partial S^{[a]}}{\partial N^{[a]}}-k_B\beta\mu\right)\delta N^{[a]}\right] \;=\; 0, \tag{5.47}$$

ahol $\delta E^{[a]}$, $\delta V^{[a]}$, $\delta N^{[a]}$ az egyensúlyi állapottól való kicsiny, tetszőleges eltéréseket jelentenek, amelyek egymástól függetlenek. Ha gondolatban állandó részecskeszámú ($\delta N^{[a]}=0$) makroszkopikus részeket nézünk, akkor megkapjuk, hogy a hőmérséklet és a nyomás egyenlő minden darabkában. Ha állandó térfogatú darabokat vizsgálunk, akkor a kémiai potenciál kiegyenlítődését is megkapjuk. Így arra a jól ismert eredményre jutunk, hogy **egyensúlyban a hőmérséklet, a kémiai potenciál és a nyomás az egyes makroszkopikus darabokban azonos:**

$$\frac{1}{T}=k_B\beta=\frac{\partial S^{[a]}}{\partial E^{[a]}}; \qquad \frac{p}{T}=-\frac{\partial S^{[a]}}{\partial V^{[a]}}; \qquad \frac{\mu}{T}=\frac{\partial S^{[a]}}{\partial N^{[a]}}. \tag{5.48}$$

Ez az egyensúly szükséges feltétele.

5.10.2 A maximum elégséges feltétele

Vizsgáljuk most meg a maximum elégséges feltételét. Ehhez a

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial X_i\partial X_j} \tag{5.49}$$

mátrix tulajdonságait kell megvizsgálnunk. Az egyszerűség kedvéért korlátozzuk vizsgálatunkat csak az $E^{[a]}$, $V^{[a]}$ változók alterére, gondolva, hogy az $N^{[a]}$ részecskeszámok a rendszer globális egyensúlyának megfelelő értékeken vannak rögzítve, és tegyük fel, hogy a testet k darab makroszkopikus darabkára bontottuk gondolatban. Képezzük a

$$\begin{aligned} D \;&=\; \frac{\partial\left(\frac{\partial\psi}{\partial E^{[1]}},\frac{\partial\psi}{\partial V^{[1]}},\frac{\partial\psi}{\partial E^{[2]}},\frac{\partial\psi}{\partial V^{[2]}},\ldots,\frac{\partial\psi}{\partial E^{[k]}},\frac{\partial\psi}{\partial V^{[k]}}\right)}{\partial\left(E^{[1]},V^{[1]},E^{[2]},V^{[2]},\ldots,E^{[k]},V^{[k]}\right)} \\ &=\; \frac{\partial\left(\frac{\partial S^{[1]}}{\partial E^{[1]}},\frac{\partial S^{[1]}}{\partial V^{[1]}},\frac{\partial S^{[2]}}{\partial E^{[2]}},\frac{\partial S^{[2]}}{\partial V^{[2]}},\ldots,\frac{\partial S^{[k]}}{\partial E^{[k]}},\frac{\partial S^{[k]}}{\partial V^{[k]}}\right)}{\partial\left(E^{[1]},V^{[1]},E^{[2]},V^{[2]},\ldots,E^{[k]},V^{[k]}\right)} \end{aligned} \tag{5.50}$$

determinánst. Ez egy kvázidiagonális mátrix determinánsa, az átlóban a $\tilde{D}^{[a]}$ $2\times 2-$es mátrixok állnak:

$$\tilde{D}^{[a]} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial E^{[a]\ 2}} & \frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial E^{[a]}\partial V^{[a]}} \\ \frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial V^{[a]}\partial E^{[a]}} & \frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial V^{[a]\ 2}} \end{pmatrix}.$$

Az entrópiának $\sum_{a=1}^{k} E^{[a]} =$ állandó, $\sum_{a=1}^{k} V^{[a]} =$ állandó feltételek mellett biztosan maximuma van, ha

$$\det \tilde{D}^{[a]} > 0 \qquad \text{és} \qquad \frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial E^{[a]\ 2}} < 0. \tag{5.51}$$

Vizsgáljuk meg közelebbről, hogy mit jelentenek ezek az elégséges feltételek. Kezdjük a másodikkal:

$$\frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial E^{[a]\ 2}}\Big|_{V^{[a]}} = \frac{\partial}{\partial E^{[a]}}\left(\frac{1}{T(E^{[a]},V^{[a]})}\right)\Big|_{V^{[a]}} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E^{[a]}}\right)\Big|_{V^{[a]}} = -\frac{1}{T^2 V^{[a]} c_V} < 0, \tag{5.52}$$

ahonnan az adódik, hogy az állandó térfogati fajhő pozitív:

$$c_V > 0. \tag{5.53}$$

Tudjuk, hogy ez a feltétel másrészről éppen azt biztosítja, hogy a rendszer egyensúlyban tud lenni egy hőtartállyal.

A másik feltételből a következő adódik:

$$\begin{aligned}
\det \tilde{D}^{[a]} &= -\frac{1}{T^2 V^{[a]} c_V}\frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial V^{[a]\ 2}} - \left(\frac{\partial^2 S^{[a]}}{\partial V^{[a]}\partial E^{[a]}}\right)^2 \\
&= \frac{\partial\left(\frac{\partial S^{[a]}}{\partial E^{[a]}}, \frac{\partial S^{[a]}}{\partial V^{[a]}}\right)}{\partial\left(E^{[a]},V^{[a]}\right)} = \frac{\partial\left(\frac{1}{T},\frac{p}{T}\right)}{\partial\left(E^{[a]},V^{[a]}\right)} \\
&= \frac{\partial\left(\frac{1}{T},\frac{p}{T}\right)}{\partial\left(T,V^{[a]}\right)}\frac{\partial\left(T,V^{[a]}\right)}{\partial\left(E^{[a]},V^{[a]}\right)} \\
&= \left(\frac{\partial T}{\partial E^{[a]}}\right)_{V^{[a]}} \begin{vmatrix} -\frac{1}{T^2} & -\frac{p}{T^2}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V^{[a]}} \\ 0 & \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V^{[a]}}\right)_T \end{vmatrix} \\
&= -\frac{1}{V^{[a]} c_V}\frac{1}{T^3}\left(\frac{\partial p}{\partial V^{[a]}}\right)_T = \frac{1}{T^3 V^{[a]\ 2}}\frac{1}{c_V \kappa} > 0,
\end{aligned} \tag{5.54}$$

ahonnan a κ ún. izoterm kompresszibilitásra a

$$\kappa > 0 \tag{5.55}$$

követelményt kapjuk.

Ezek a fontos termodinamikai egyenlőtlenségek, a fajhő és a kompresszibilitás megfelelő előjele biztosítják, hogy az entrópiának csakugyan maximuma van, azaz, hogy az egyensúlyi állapot stabil.

Megjegyezzük, hogy bizonyos körülmények között ezek az egyenlőtlenségek megsérülhetnek. Ilyenkor a rendszer nem lehet egyensúlyban. Vannak továbbá olyan, ún. metastabil állapotok is, amelyek az entrópia lokális (feltételes) maximumának felelnek meg az $E^{[1]}, \ldots, E^{[k]}, V^{[1]}, \ldots, V^{[k]}$ változók terében. A rendszer elegendően nagy energiaközlés hatására természetesen kikerülhet a metastabil állapotából és eljuthat az entrópia abszolút maximumát jelentő egyensúlyi állapotába.

A Feltételes szélsőérték

A.1 Két-változós függvény feltételes szélsőértéke

Keressük az $f(x,y)$ két-változós függvény lokális szélsőérték-helyét, az (x_0, y_0) pontot az (x,y)-síkon, ha a változói nem függetlenek, hanem kielégítik a $g(x,y) = 0$ feltételt:

$$f(x,y)\Big|_{(x_0,y_0)} = \quad \text{extremum} \quad g(x,y) = 0 \ \text{ mellett.} \tag{A.1}$$

Lokális szélsőérték-helyen a függvény megváltozása a változóinak tetszőleges, infinitezimális δx, ill. δy növekményének elsőrendjében eltűnik:

$$\delta f\Big|_{(x_0,y_0)} = [\partial_x f(x,y)\delta x + \partial_y f(x,y)\delta y]_{(x_0,y_0)} = 0. \tag{A.2}$$

Ez a szélsőérték létezésének szükséges feltétele. Ugyanakkor a $g(x,y) = 0$ mellékfeltétel azt jelenti, hogy az x és az y változó nem független, tehát növekményeik sem függetlenek:

$$\partial_x g(x,y)\delta x + \partial_y g(x,y)\delta y = 0. \tag{A.3}$$

(Hallgatólagosan feltesszük, hogy $\partial_x g \neq 0$ és $\partial_y g \neq 0$.) Innen pl.

$$\delta y = -\frac{\partial_x g(x,y)}{\partial_y g(x,y)}\delta x. \tag{A.4}$$

Ezért a szélsőérték létezésének szükséges feltétele

$$\left[\partial_x f(x,y) - \frac{\partial_y f(x,y)}{\partial_y g(x,y)}\partial_x g(x,y)\right]_{(x_0,y_0)} = 0 \tag{A.5}$$

alakot ölt.

Ha bevezetjük a

$$\lambda = \frac{\partial_y f(x,y)}{\partial_y g(x,y)}\Big|_{(x_0,y_0)} \tag{A.6}$$

Lagrange-multiplikátort, akkor a feltételes szélsőérték létezésének szükséges feltétele a

$$\begin{aligned} 0 &= [\partial_x f(x,y) - \lambda\partial_x g(x,y)]_{(x_0,y_0)}, \\ 0 &= [\partial_y f(x,y) - \lambda\partial_y g(x,y)]_{(x_0,y_0)}, \end{aligned} \tag{A.7}$$

egyenletekkel fejezhető ki. Ezek az

$$F(x,y) = f(x,y) - \lambda g(x,y) \tag{A.8}$$

függvény feltétel nélküli szélsőértékének a szükséges

$$
\begin{aligned}
0 &= \partial_x F(x,y)\Big|_{(x_0,y_0)}, \\
0 &= \partial_y F(x,y)\Big|_{(x_0,y_0)}
\end{aligned}
\tag{A.9}
$$

feltételei. Megoldásuk az $(x_0(\lambda), y_0(\lambda))$ pont, mint az ismeretlen λ Lagrange-multiplikátor függvénye. Utóbbinak az értékét a

$$
g(x_0(\lambda), y_0(\lambda)) = 0 \tag{A.10}
$$

mellékfeltételből határozzuk meg.

Az $f(x,y)$ két-változós függvény $g(x,y)=0$ feltétel melletti feltételes szélsőértékének meghatározását sikerült tehát visszavezetnünk az $F(x,y) = f(x,y) - \lambda g(x,y)$ függvény feltétel nélküli szélsőértékének meghatározására. Az $F(x,y)$ függvényt úgy kapjuk, hogy az eredeti függvényből levonjuk a mellékfeltételben szereplő függvényt megszorozva az ismeretlen λ Lagrange-multiplikátorral. A Lagrange-multiplikátor értékét a mellékfeltételből határozzuk meg a feltétel nélküli szélsőérték meghatározása után.

A.2 Többváltozós függvény feltételes szélsőértéke

Keressük az $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ n-változós függvény lokális szélsőértékét a

$$
g_j(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n' < n) \tag{A.11}
$$

mellékfeltételek mellett. A feladat most is visszavezethető egy alkalmasan választott $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ függvény feltétel nélküli szélsőértékének a meghatározására. Hasonlóan, mint a két-változós függvény esetében, ezt az $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ függvényt úgy kapjuk, hogy minden g_j mellékfeltételhez bevezetünk egy λ_j Lagrange-multiplikátort, és az eredeti függvényből levonjuk a mellékfeltételeket, rendre megszorozva őket a megfelelő Lagrange-multiplikátorokkal:

$$
F(x_1, x_2, \ldots, x_n) = f(x_1, x_2, \ldots, x_n) - \sum_{j=1}^{n'} \lambda_j g_j(x_1, x_2, \ldots, x_n). \tag{A.12}
$$

Az így kapott függvény feltétel nélküli szélsőértékének szükséges feltételei,

$$
\begin{aligned}
0 &= \partial_{x_i} F(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \partial_{x_i} f(x_1, x_2, \ldots, x_n) - \sum_{j=1}^{n'} \lambda_j \partial_{x_i} g_j(x_1, x_2, \ldots, x_n), \\
&\quad (i = 1, 2, \ldots, n)
\end{aligned}
\tag{A.13}
$$

szolgáltatják a szélsőérték $x_{i\ 0}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n'})$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ helyét, mint a Lagrange-multiplikátorok függvényét. A Lagrange-multiplikátorok értékét ezután a

$$
\begin{aligned}
0 &= g_j\Big(x_{1\ 0}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n'}), x_{2\ 0}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n'}), \ldots, x_{n\ 0}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n'})\Big), \\
&\quad (j = 1, 2, \ldots, n')
\end{aligned}
\tag{A.14}
$$

mellékfeltételekből kell meghatározni.

B A Legendre-transzformáció

B.1 Egy-változós függvény Legendre-transzformáltja

Tekintsük az $f(x)$ egy-változós függvényt, amely konvex, azaz amelyre

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} > 0 \tag{B.1}$$

az értelmezési tartományának minden pontjában. Legyen adott a p valós szám és vele az $y = px$ egyenes az (x, y) síkon. Képezzük azt az

$$F(x,p) = px - f(x) \tag{B.2}$$

függvényt, amely megadja az $y = px$ egyenes és az $y = f(x)$ függvénygörbe adott x-értékekhez tartozó pontjainak előjeles távolságát. Keressük meg azt az $x = x(p)$ pontot, amelyre teljesül, hogy $F(x,p)$-nek x függvényében (adott p esetén) maximuma van. Ekkor maximális a függvénygörbe és az egyenes közti (pozitív) távolság y-irányban. Az $f(x)$ függvény Legendre-transzformáltján az így nyert

$$g(p) = F(x(p), p) = px(p) - f(x(p)) \tag{B.3}$$

függvényt értjük. A definícióból következik, hogy $F(x,p)$ rögzített p esetén felvett maximumának szükséges feltétele, hogy

$$\frac{\partial F(x,p)}{\partial x} = 0, \tag{B.4}$$

azaz

$$p = \frac{df(x)}{dx} \tag{B.5}$$

teljesedjen. Ez az egyenlet határozza meg implicit módon az $x = x(p)$ pontot. Az $f(x)$ konvexitása biztosítja a maximum létezésének elégséges feltételét:

$$\frac{\partial^2 F(x,p)}{\partial x^2} = -\frac{d^2 f(x)}{dx^2} < 0. \tag{B.6}$$

A definícióból következik, hogy

$$dg = pdx + xdp - \frac{df(x)}{dx}dx = xdp, \tag{B.7}$$

azaz

$$x = \frac{dg(p)}{dp}. \tag{B.8}$$

A $g(p)$ Legendre-transzformált második deriváltja az eredeti függvény második deriváltjának a reciproka a megfelelő változók összetartozó $x = x(p)$ értékeinél:

$$1 = \frac{dp}{dp} = \frac{d}{dp}\frac{df(x)}{dx}\bigg|_{x=x(p)} = \frac{d^2 f(x)}{dx^2}\frac{dx(p)}{dp} = \frac{d^2 f(x)}{dx^2}\frac{d^2 g(p)}{dp^2}, \tag{B.9}$$

úgyhogy $\frac{d^2g(p)}{dp^2} > 0$ szintén teljesül, s így $g(p)$ konvex, tehát a Legendre-transzformált függvénynek is létezik a Legendre-transzformáltja.

Ismételt Legendre-transformációval nem tudunk újabb függvényt értelmezni: a $g(p)$ függvény Legendre-transzformáltja az $f(x)$ függvény. Legyen ugyanis $G(p,x) = xp - g(p)$ és $p = p(x)$ az a pont, ahol ennek maximuma van (rögzített x esetén),

$$x = \frac{dg(p)}{dp}. \tag{B.10}$$

Ekkor $g(p)$ Legendre-transzformáltja: $\tilde{f}(x) = G(p(x), x) = xp(x) - g(p(x))$. Mivel azonban a fentiek alapján $p = p(x)$ éppen az $x = x(p)$ függvénykapcsolat inverze, azért $\tilde{f}(x) \equiv f(x)$.

B.2 Több-változós függvény Legendre-transzformáltja

Legyen $f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv f(\underline{x})$ egy $n \geq 1$ változós függvény, és legyen a második parciális deriváltjaiból képzett mátrix pozitív definit, azaz a függvény konvex. Keressük az

$$F(\underline{x}, \underline{p}) = \underline{x} \cdot \underline{p} - f(\underline{x}) \tag{B.11}$$

függvény maximumát rögzített $\underline{p} \equiv (p_1, p_2, \ldots, p_n)$ valós szám n-es esetén. Legyen $\underline{x} = \underline{x}(\underline{p})$ a maximum helye, ahol

$$p_i = \frac{\partial f(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{B.12}$$

teljesül. Az $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ függvény Legendre-transzformáltja $g(\underline{p}) = F(\underline{x}(\underline{p}), \underline{p})$, azaz

$$g(p_1, p_2, \ldots, p_n) = [\sum_{i=1}^{n} p_i x_i - f(x_1, x_2, \ldots, x_n)]_{\underline{x}=\underline{x}(\underline{p})}. \tag{B.13}$$

Ekkor

$$x_i = \frac{\partial g(p_1, p_2, \ldots, p_n)}{\partial p_i}, \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{B.14}$$

teljesül, mert

$$\begin{aligned} dg &= \sum_{i=1}^{n} \Big[x_i dp_i + \Big(p_i - \frac{\partial f(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_i} \Big) dx_i \Big] \\ &= \sum_{i=1}^{n} x_i dp_i. \end{aligned} \tag{B.15}$$

A Legendre-transzformált függvény második parciális deriváltjainak mátrixa az eredeti függvény második parciális deriváltjai mátrixának inverze:

$$\begin{aligned} \delta_{i,j} &= \frac{\partial p_i}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial p_j} \\ &= \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\partial^2 g}{\partial p_k \partial p_j}. \end{aligned} \tag{B.16}$$

Egy több-változós függvény értelemszerűen néhány változójában is Legendre-transzformálható. Legyen ez az első k darab változó. Ekkor a részleges Legendre-transzformáltat

$$\begin{aligned} g(p_1,\ldots,p_k;x_{k+1},\ldots,x_n) &= \sum_{i=1}^{k} p_i x_i - f(x_1,\ldots,x_n), \\ p_i &= \frac{\partial f(x_1,\ldots,x_n)}{\partial x_i} \qquad (i=1,\ldots,k) \end{aligned} \tag{B.17}$$

összefüggésekkel értelmezzük, és teljesülnek a

$$x_i = \frac{\partial g(p_1,\ldots,p_k;x_{k+1},\ldots,x_n)}{\partial p_i} \qquad (i=1,\ldots,k) \tag{B.18}$$

ill. a nem transzformált változókra érvényes

$$\frac{\partial f(x_1,\ldots,x_n)}{\partial x_i} = -\frac{\partial g(p_1,\ldots,p_k;x_{k+1},\ldots,x_n)}{\partial x_i} \qquad (i=k+1,\ldots,n) \tag{B.19}$$

összefüggések.

B.3 Alkalmazás a klasszikus mechanikában

A klasszikus mechanikában az

$$L(q_1,\ldots,q_s;\dot{q}_1,\ldots\dot{q}_s) \tag{B.20}$$

Lagrange-függvény és a

$$H(q_1,\ldots,q_s;p_1,\ldots,p_s) \tag{B.21}$$

Hamilton-függvény egymásnak Legendre-transzformáltja. Ha a Lagrange-függvény nem elfajult, azaz az általános sebességek szerinti második parciális deriváltjainak

$$\frac{\partial^2 L}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j}, \tag{B.22}$$

mátrixa pozitív definit, akkor létezik a

$$H(q_1,\ldots,q_s;p_1,\ldots,p_s) = \sum_{i=1}^{s} p_i\dot{q}_i - L(q_1,\ldots,q_s;\dot{q}_1,\ldots\dot{q}_s) \tag{B.23}$$

Hamilton-függvény, ahol a q_i általános koordinátákhoz kanonikusan konjugált p_i impulzusok a

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \qquad (i=1,2,\ldots,s) \tag{B.24}$$

összefüggésekkel vannak értelmezve. Ezek az egyenletek egyértelműen feloldhatók az általános sebességekre, mint az általános koordinátákhoz kanonikusan konjugált impulzusok függvényeire:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q_1,\ldots,q_s;p_1,\ldots,p_s)}{\partial p_i}. \tag{B.25}$$

Ezek az egyenletek képezik a Hamilton-féle mozgásegyenletek egyik részét, a további s darab Hamilton-egyenlet adódik az Euler-Lagrange-egyenletek átírásával:

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &\equiv \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i} \\ &= -\frac{\partial H(q_1,\ldots,q_s;p_1,\ldots,p_s)}{\partial q_i} \qquad (i=1,2,\ldots,s) \end{aligned} \tag{B.26}$$

A második deriváltak mátrixai egymásnak inverzei, így

$$\sum_{k=1}^{s} \frac{\partial^2 L}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_k} \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial p_j} = \delta_{i,j}, \tag{B.27}$$

és a Hamilton-függvénynek a kanonikus impulzusok szerinti második parciális deriváltjainak mátrixa is pozitív definit.

B.4 Alkalmazás a statisztikus fizikában

Az előítéletmentes becsléssel meghatározott $S(R_1,\ldots,R_n)$ entrópia-függvény és az állapotösszeg negatív logaritmusa, $\alpha(\lambda_1,\ldots,\lambda_n) = -\ln Z(\lambda_1,\ldots,\lambda_n)$ között az

$$\begin{aligned} S(R_1,\ldots,R_n) &= -k_B[\alpha(\lambda_1,\ldots,\lambda_n) - \sum_{j=1}^{n} \lambda_j R_j] \\ &= k_B[\ln Z(\lambda_1,\ldots,\lambda_n) + \sum_{j=1}^{n} \lambda_j R_j] \end{aligned} \tag{B.28}$$

azaz

$$\frac{S(R_1,\ldots,R_n)}{k_B} = \sum_{j=1}^{n} \lambda_j R_j - [-\ln Z(\lambda_1,\ldots,\lambda_n)] \tag{B.29}$$

összefüggést találtuk, ahol

$$R_j = -\frac{\partial \ln Z(\lambda_1,\ldots,\lambda_n)}{\partial \lambda_j} \qquad (j=1,2,\ldots,n) \tag{B.30}$$

A fenti összefüggésben felismerjük, hogy az entrópia, mint a mellékfeltételekben szereplő R_i mennyiségek függvénye éppen az állapotösszeg negatív logaritmusának, mint a Lagrange-multiplikátorok függvényének a Legendre-transzformáltja. Ennek következménye, hogy

$$\lambda_j = \frac{1}{k_B}\frac{\partial S(R_1,\ldots,R_n)}{\partial R_j} \qquad (j=1,2,\ldots,n). \tag{B.31}$$

B.5 Alkalmazás a termodinamikában

A termodinamikai potenciálok a belsőenergiából, mint állapotfüggvényből részleges Legendre-transzformációval nyerhetők. Csakugyan, a belsőenergia $U \equiv U(S,V,N)$ alakjából kiindulva, az

$$
\begin{aligned}
F(T,V,N) &= U(S,V,N) - TS, & T &= \frac{\partial U(S,V,N)}{\partial S}, \\
& & S &= -\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial T}; \\
H(S,p,N) &= U(S,V,N) + pV, & p &= -\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial V}, \\
& & V &= \frac{\partial H(S,p,N)}{\partial p}; \\
G(T,p,N) &= U(S,V,N) - TS + pV, & T &= \frac{\partial U(S,V,N)}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial V}, \\
& & S &= -\frac{\partial G(T,p,N)}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G(T,p,N)}{\partial p}; \\
\Omega(T,V,\mu) &= U(S,V,N) - TS - \mu N, & T &= \frac{\partial U(S,V,N)}{\partial S}, \quad \mu = \frac{\partial U(S,V,N)}{\partial N}, \\
& & S &= -\frac{\partial \Omega(T,V,\mu)}{\partial T}, \quad N = -\frac{\partial \Omega(T,V,\mu)}{\partial \mu}
\end{aligned}
\tag{B.32}
$$

összefüggésekben rendre felismerjük a Legendre-transzformációt.

FELHASZNÁLT IRODALOM

[1] Amnon Katz, *Principles of Statistical Mechanics (The Information Theory Approach)* (London, Freeman, 1967)

[2] Neumann János, *A kvantummechanika matematikai alapjai* (Budapest, Akadémiai Kiadó, 1980)

[3] Rényi Alfréd, *Napló az információelméletről* (Budapest, Gondolat, 1976)

[4] Jochan Rau, *From Reversible Quantum Microdynamics to Irreversible Quantum Transport*, nucl-th/9505009

[5] Radu Balescu,*Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (New York, Wiley and Sons, 1975)

[6] Dede Miklós, Demény András, *Kísérleti fizika 2.* (Budapest, Tankönyvkiadó, 1979)

[7] Fényes Imre, *Termosztatika és termodinamika* (Budapest, Műszaki, 1968)

[8] Lev D. Landau, Jevgenyij M. Lifsic, *Sztatyisztyicseszkaja fizika I., Tyeoretyicseszkaja fizika V.* (Moszkva, Nauka, 1976)

[9] Federick Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Singapore, McGrew-Hill, 1987)

[10] V. I. Arnold, *A mechanika matematikai módszerei* (Budapest, Műszaki, 1985)

[11] Rövid hír a http://physicsweb.org/article/news/8/2/9 honlapon ,,L. Hackermüller, K. Hornberger, B. Brezger, A. Zeilinger, M. Arndt, *Decoherence of matter waves by thermal emission of radiation*, Nature 427, 711 - 714 (19 February 2004); doi:10.1038/nature02276" cikke alapján.

[12] A. Ratchov, F. Faure, F.W.J. Hekking, *Loss of quantum coherence in a system coupled to a zero-temperature environment*, quant-ph/0402176